

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

---

**I. Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser<sup>1)</sup>; von F. Kohlrausch.**

---

**1. Aufgaben.**

Die Löslichkeit des Glases kann vom Standpunkt der Gläser oder der in solchen aufbewahrten Flüssigkeiten betrachtet werden. Einzelne im Laufe der Zeit zu beantwortende Fragen scheinen die folgenden zu sein:

- 1) Nach dem Einfluss der Zusammensetzung des Glases<sup>2)</sup>.
- 2) Nach dem etwaigen Einfluss der Zubereitung, der Temperatur und Dauer des Zusammenschmelzens, der Kühlung, vielleicht auch des Alters des Glases.
- 3) Wie verhalten sich geblasene und geschliffene oder geätzte Flächen zu einander?<sup>3)</sup>
- 4) Nach der Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten<sup>4)</sup> ausser Wasser natürlich besonders in sauren und alkalischen Lösungen.

---

1) Dem Strassburger Naturwiss.-medic. Verein mitgetheilt in der Sitzung vom 26. Juni. Die weitere Veröffentlichung wurde durch das Abwarten einiger Glasanalysen verzögert.

2) Analysirte Gläser in heissem Wasser sind untersucht worden von Mylius „über die Störungen der Libellen“, Zeitschr. f. Instr. 8. p. 266. 1888; von Schott „über das Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche“ ib. 9. p. 86. 1889; von Mylius u. Förster „über die Löslichkeit der Kali- und Natrongläser in Wasser“ ib. 9. p. 117. 1889. [auch: Dieselben ib. 11. p. 311. 1891. Anm. bei der Correctur.]

3) Vgl. einen Versuch von Mylius ib. 9. p. 57. 1889.

4) Stas äussert sich in den „chemischen Proportionen“ Uebers. von Aronstein p. 226, 1867 über verschiedene Gläser in Säuren. In Gmelin-Kraut, Anorg. Chem. 2. 1. p. 914 ff. sind mehrere Beobachtungen, insbesondere von Emmerling, zusammengestellt.

- 5) Welche Theile gehen in Lösung?<sup>1)</sup>
  - 6) Warum erfolgt die Lösung so langsam? Man wird hier schwerlösliche Theile und leicht lösliche, welche aus dem Glase nur langsam heraus diffundiren, unterscheiden müssen.
  - 7) Stellt die in der Lösung gefundene Menge den ganzen Angriff auf das Glas dar oder gehen z. B. auch Theile nur zeitweilig in Lösung, um sich wieder auszuschcheiden?
  - 8) Bis zu welcher Tiefe dringt die Wirkung?<sup>2)</sup>
  - 9) Wie ändert sich die Löslichkeit mit der Dauer der Berührung?<sup>3)</sup>
  - 10) Wie weit ist es möglich, die Löslichkeit gegebener Glasgeräte zu verringern?<sup>4)</sup>
  - 11) Insbesondere, können Gläser in solcher Weise ausgelaugt werden, dass die Lösung aufhört?
  - 12) Ist es hierbei von Bedeutung, dass die Flüssigkeit oft erneuert wird? (vgl. Nr. 6.)
  - 13) Welchen Einfluss äussert die Temperatur?<sup>5)</sup>
  - 14) Wie ändert sich durch die Lösung die Gestalt, Benetzbarkeit des Glases, Beweglichkeit der Flüssigkeit (z. B. in Libellen)?<sup>6)</sup>
  - 15) Wie hängt die hygroskopische Beschaffenheit des Glases mit seiner Löslichkeit zusammen?<sup>6)</sup>
  - 16) Gibt es einfache Proben auf die Güte eines Glases?<sup>7)</sup>
- 1) Für kaltes Wasser kenne ich keine Analyse. Für heisses Wasser haben Mylius und Förster Analysen mitgetheilt, besonders auch für Gläser, welche ausser Calcium nur Kalium oder Natrium enthielten (l. c. 1888, p. 278 u. 1889, p. 119). Warburg und Ihmori theilen eine von Mylius ausgeführte Analyse mit und citiren noch Pelouze und Emmerling. Wied. Ann. 27. p. 491. 1886.
- 2) Vgl. Schott, l. c.
- 3) Ueber heisses Wasser vgl. Emmerling l. c. p. 115. Ueber Wasser in zwei Glasgefässen mit Platinelectroden E. Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 831. 1887; 37. p. 539. 1889. [auch: Ders. ib. 44. p. 239. 1891; Mylius u. Förster, Zeitschr. f. Instr. 11. p. 317. 1891. Anm. bei der Correctur.]
- 4) Z. B. durch Waschen oder auch durch Electrolyse erhitzten Glases nach Warburg. Vgl. auch Mylius, l. c. 9. p. 56. 1889 über die Farbreactionen einiger mit Wasser behandelter Gläser.
- 5) Mylius (l. c.) untersucht die Ausscheidungen in Libellen.
- 6) Messende Versuche über Hygroskopie s. bei Warburg und Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.
- 7) Z. B. Splitzgerber's Chlorcalciumprobe, Pogg. Ann. 82. p. 453.



Anfänge zur Beantwortung solcher Fragen liegen vor, wie die citirten und gewiss noch manche andere Arbeiten zeigen. Alles zu erledigen wird natürlich bei der grossen Mannichfaltigkeit der Gläser und bei der Umständlichkeit der meisten Untersuchungen nur langsam gelingen.

Vorläufig wird die Beschäftigung mit der Löslichkeit des Glases sich nur schwer zu einer eigentlich wissenschaftlichen Arbeit hinaufschwingen können<sup>1)</sup>, wobei aber keineswegs geleugnet werden soll, dass das Eindringen von Flüssigkeit in einen der festesten, homogensten Körper und die Diffusion von dessen Bestandtheilen auch ein grosses wissenschaftliches Interesse darbietet.

## 2. Allgemeines.

Ich kam zu den Beobachtungen schon vor zwei Jahren durch eine Arbeit über andere schwer lösliche Körper, bei welcher das Verhalten der Gläser bekannt sein musste. Die letzteren zeigten manches mir neue. Hierdurch und durch das vielseitige Interesse, welches dem Gegenstand in neuerer Zeit wieder entgegengebracht wird, wurde ich veranlasst, die Untersuchung weiter auszudehnen, als beabsichtigt worden war.

Die Arbeit beschränkt sich auf *die Löslichkeit in Wasser und grösstentheils in kaltem Wasser*.

Ein Theil der Beobachtungen ist nur gelegentlich und an zufällig gegebenem Material entstanden. Später wurde einheitlicher vorgegangen. Mit den jetzigen Erfahrungen würde ich auch hier manches anders machen. Zu einem Abschluss sind die Untersuchungen natürlich nicht gelangt, aber sie geben doch über manche Fragen eine neue oder weitere Orientirung.

Wenn man nicht aus den früheren Arbeiten bereits wüsste, dass die Glaslösung ein zusammengesetzter Vorgang

1854; Mylius' Eosinprobe, Zeitschr. f. Instr. 9. p. 50. 1839; R. Weber's Salzsäureprobe Wied. Ann. 6. p. 431. 1879.

1) Da meine Arbeiten fast ausnahmslos in diesen Annalen veröffentlicht sind, so habe ich die Bereitwilligkeit der Redaction, auch diese aufzunehmen, gern benutzt, obwohl ich weiss, dass man aus obigem Grunde auch der Ansicht sein kann, dieselbe eigne sich nicht für diese Zeitschrift.

ist, so würde gerade der Vergleich mit der Löslichkeit anderer, einfacher Körper, wie etwa Gyps, Kalkspath, Flusspath, Schwerspath, Chlorsilber, dies sofort erkennen lassen. Denn letztere Körper geben in kurzer Zeit eine Lösung, die sich bei constanter Temperatur nicht wesentlich mehr ändert und die bei einem neuen Aufguss von Wasser sich ebenso wieder herstellt. Bei dem Glase fehlt jede derartige Constanz. Eine bestimmte Grenze der Löslichkeit ist überhaupt nicht anzugeben. Wochen- und monatelanges Behandeln mit demselben Wasser vermehrt die gelöste Menge fortwährend, wenn auch verzögert. Es geht eben nicht die Substanz als ganzes in Lösung.

Reichliches brauchbares Material fand ich einmal durch die bereitwillige Ueberlassung von Hüttengläsern seitens der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Glasröhren, die dort mittelst Eosin, theilweise auch in heissem Wasser durch Analyse, untersucht worden waren, deren Zusammensetzung grossentheils bekannt war, andernteils freundlicher Weise für mich noch bestimmt wurde. Weiter in einer durch Hrn. Prof. Abbe veranlassten Sendung einer stattlichen Sammlung von Gläsern aus der Jenaer Glaswerkstätte von Dr. Schott u. Gen., grösstentheils optischer Bestimmung und sämmtlich analysirt. Auch einige Flaschengläser, an welchen ich viele Beobachtungen angestellt hatte, sind auf meine Bitte in Jena oder in der physikalischen Reichsanstalt analysirt worden.

Im Ganzen wird die Löslichkeit der für chemische Zwecke bestimmten Hüttengläser praktisch das grössere Interesse finden. Doch erscheint auch für optische Gläser die Löslichkeit, mit welcher jedenfalls die beträchtliche hygroskopische Beschaffenheit nahe zusammenhängt, nicht ohne Bedeutung. Es gibt ja optische Gläser, welche nach mehrwöchentlichem Liegen ohne frische Reinigung regelmässig unbrauchbar erscheinen<sup>1)</sup>, ja es ist bekannt und auch mir vorgekommen, dass solche Gläser nach mehrmonatlichem Liegen im Schranke Flüssigkeitströpfchen auf der Oberfläche zeigen.

1) Am besten hilft hier oder auch bei Gläsern, die electricisch nicht isoliren, meist das Abwaschen mit reinem Wasser, wie ich erst jetzt gelernt habe, wie aber schon Warburg und Ihmori bemerken.

Ueber die Lösung von Glas in heissem Wasser liegen von Seiten der Chemie auch messende Versuche vor. Solche bei niederer Temperatur sind mir nicht bekannt. Die Herren Mylius und Förster (l. c.) sagen: „Zur Prüfung der Wirkung des kalten Wassers ist man auf qualitative Reactionen hingewiesen, von welchen sich die Prüfung mit Eosin als besonders zweckmässig erwiesen hat.“<sup>1)</sup>

Meine Beobachtungen beziehen sich, ausser einigen in § 5 und 6 erwähnten Versuchen auf Zimmertemperatur (16—20°). Es ist klar, dass das Verhalten des Glases gerade da auch ein besonderes Interesse bietet. Es gibt Messcylinder, die Wasser schon in 1 Minute erheblich verunreinigen!

Als einfachstes und verhältnissmässig genaues Messungsmittel für die Löslichkeit schwer löslicher Körper bietet sich das electriche Leitvermögen der Lösung, eine Grösse, die in ähnlicher Weise eine Gesamtwirkung darstellt, wie die gelöste Gesamtmasse; die auch ein ebenso charakteristisches Resultat liefert wie die letztere, solange man nicht die gelöste Menge chemisch analysirt. Dieses aber dürfte bei den oft sehr kleinen gelösten Mengen, deren Analyse wegen der Anwesenheit der Kieselsäure besonders umständlich ist, unter Mitwirkung der Verunreinigungen durch das Umgiessen, Filtriren, Eindampfen, selten genau zu machen sein. Die Untersuchung des electriche Leitvermögens aber verlangt höchstens das Umgiessen der Lösung in das zur Widerstandsbestimmung dienende Gefäss. Filtriren u. s. w. fällt weg; Trübungen sind ohne einen hier in Betracht kommenden Einfluss auf die Leitfähigkeit. Ja man kann die Auflösung gleich in einem Widerstandsgefäss vornehmen und hat den Vortheil, den Vorgang ohne Mühe zeitlich zu verfolgen, was auf anderem Wege überhaupt kaum möglich erscheint.

Die einfache Verwendbarkeit des electriche Leitvermögens zur Ermittlung des Gehaltes einer Lösung haben

1) Nach mündlicher Mittheilung sind die Genannten damit beschäftigt, das Verfahren zu einem quantitativen auszubilden. Eine neue Mittheilung in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. p. 1482. 1891 enthält die Einleitung hierzu, [der neueste, vorhin citirte Aufsatz die Anwendung dieser alkalimetrischen Methode auf Glasgefässe; Anm. b. d. Correctur].

wir schon vor 15 Jahren betont.<sup>1)</sup> E. Pfeiffer hat in seiner Arbeit „über die Leitungsfähigkeit reinen Wassers und über seine Temperaturcoefficienten insbesondere“<sup>2)</sup>, das allmähliche Wachsthum des Leitvermögens in Glasgefässen mit Platinelectroden beobachtet und dabei erörtert, wie dasselbe mit der Glaslösung im Zusammenhange stehen mag. Die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung von Glassorten hat er in Aussicht gestellt. Die Arbeit aber ist bis jetzt nicht erschienen.

Mit Erfolg hat Reichert das electriche Leitvermögen für die quantitative Analyse von Lösungen verworther.<sup>3)</sup>

Schon vor 30 Jahren hat bekanntlich Quincke<sup>4)</sup> bemerkt, dass Wasser in einer gläsernen Capillarröhre ein vergrössertes Leitvermögen annahm unter Umständen in einem Tage auf den 20 fachen Betrag. Meines Wissens ist dies die erste Grössenangabe über Glaslösung in kaltem Wasser.

### 3. Das Leitvermögen $k$ .

Dasselbe soll immer für 18° der Lösung, auf Quecksilber bezogen, aber mit  $10^{10}$  multiplicirt angegeben werden.

Von  $k$  auf die gelöste Menge zurückzuschliessen, ist natürlich nur angenähert möglich. Bei den gewöhnlichen Gläsern lässt sich vermuthen und wird durch einige Versuche bestätigt, dass  $k$  mit 0,3 bis vielleicht 0,8 multiplicirt, die gelöste Menge in mg/liter angegeben wird (§ 15). Bei aussergewöhnlichen Gläsern können viel grössere Factoren eintreten.

Ferner treten zwei Unsicherheiten auf. Erstens weiss man, dass in nicht neutralen Lösungen, um welche es sich hier fast immer handeln wird, im allerverdünntesten Zustande das Leitvermögen nicht dem Gehalte proportional, sondern mit letzterem beschleunigt wächst. Zweitens ist es schwer, die Kohlensäure der Atmosphäre ganz auszuschliessen und diese drückt das Leitvermögen alkalischer Lösungen herab — abgesehen von der Frage, ob und wie weit sie etwa die Lös-

1) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 2. 1875.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 881. 1887 [vgl. auch 44. p. 239. 1891].

3) Reichert, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28. p. 1. 1891.

4) Quincke, Pogg. Ann. 113. p. 519. 1861.

lichkeit des Glases selbst beeinflusst. Es ist selbstverständlich, dass die schwachen Lösungen hierdurch relativ am stärksten beeinflusst sein können.

Ermittelt wurde  $k$  fast immer in demselben kleinen 20 ccm haltenden Gefäss<sup>1)</sup>, dessen oft controlirte Quecksilber-Widerstandscapacität 0,0,138 S.-E. betrug. In § 13 kommen ähnliche, etwas grössere Gefässe mit eingeschlossenen Thermometern zur Anwendung.

#### 4. Das gebrauchte Wasser.

Dasselbe war meistens älteres, in einem lose bedeckten grossen Ballon aufbewahrtes<sup>2)</sup> destillirtes Wasser. Das Leitvermögen derselben Sorte hielt sich hierin lange constant. Es betrug 1 bis 2, und dieser ursprüngliche Betrag ist von den mitgetheilten  $k$  überall bereits abgerechnet worden.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass man mit eingeriebenen Stöpseln vorsichtig sein muss, wenn man Wasser in Glasflaschen gut aufbewahren will. Denn reibendes Einsetzen des Stöpsels löst merkliche Mengen feinen Glaspulvers ab. Gegen die Verunreinigungen des Flaschenausgusses durch „Staub“ schützt man sich nur sicher durch Abspülen des Halses vor dem Oeffnen. Die ersten Tropfen soll man ausserdem immer weglaufen lassen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. Taf. I. Fig. 3. 1879.

2) Ich bemerke dies, weil ein Gehalt an Kohlensäure sowohl die Löslichkeit des Glases als auch das Reagens auf dieselbe, die Leitfähigkeit beeinflussen kann (vgl. v. S.). Das Wasser hatte also nur den kleinen Kohlensäuregehalt, welcher der Atmosphäre entspricht. Wasser, welches frisch vom Destillirapparat des Laboratoriums kam, hatte meistens ein ziemlich grosses Leitvermögen, gelegentlich bis zu 7. Es zeigte dann bei dem Stehen die bekannte Depression mit der Zeit sehr stark, indem es z. B. während der Ferien 1889 von 4 bis auf 1,5 sank. Ich argwöhnte schliesslich Kohlensäure und wurde darin bestärkt dadurch, dass das Wasser Lakmus deutlich röthete. Solches Wasser liess sich dann einfach mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes bedeutend verbessern, sank z. B. binnen einer halben Stunde von 7 auf 1,7. Durch Vorlage von Aetzkali in den Luftstrom wurde einmal sogar 0,95 erzielt. Pfeiffer hat schon gefunden, dass Behandeln des Wassers mit Luft günstig wirken kann, schreibt die Ursache des Leitvermögens aber nicht der Kohlensäure zu.

## 5. Wasser in Glasgefässen.

Die Glassorten der Flaschen wurden später auch gepulvert untersucht und Lösungen eingedampft.  $M$  bedeutet die von 1 qdm der Flasche gelöste Glasmenge unter der Annahme, dass die aus den obigen Versuchen abgeleiteten Grössen  $c/k$  (Tab. V. p. 613) auch hier gelten.

Glas Nr. 1 aus Thüringen von mittlerer Güte. Ich beginne mit den von mir meistens gebrauchten, vor 6 Monaten aus Stützerbach bezogenen Glasstöpselflaschen von etwa 220 ccm Inhalt und 250 qcm Fläche. Die Analyse, welche ich der Jenaer Glaswerkstätte verdanke, siehe § 10. Sechs ungebrauchte Exemplare wurden durch Schütteln mit Wasser und Fliesspapier gereinigt, kurze Zeit mit Wasser gespült und dann mit Wasser bei Zimmertemperatur hingestellt und öfters geschüttelt<sup>1)</sup>. Der Gang des in dem Wasser entstehenden Leitvermögens war für alle Flaschen ungefähr derselbe, sodass es genügt, Mittelwerthe zu geben.

Die obere Reihe bezieht sich auf drei Flaschen, die ganz mit Wasser gefüllt wurden, welches aber durch die Entnahme von Proben, die man nicht zurückgoss, schliesslich auf etwa die Hälfte vermindert worden war; die untere Reihe gilt für 100 ccm mit 120 qcm Berührungsfläche.

Das Leitvermögen des Wassers = 1 bis 2 ist abgezogen.

	Dauer = 2	5	10	20	40	80	160 Tage
1. Gruppe	$k = 1,7$	3,2	4,3	5,4	8	13	
2. "	$k =$	1,6	2,7	5,0	(7)	12	22
	$M =$	0,09	0,15	0,27	0,38	0,65	1,19 mg/qdm

Wie man erwarten konnte, wächst die gelöste Menge anfangs rascher als später, doch ist der Unterschied bei weitem nicht so gross, wie ich erwartet hätte, und es genügt selbst die Zeit von einem Vierteljahr nicht, um einen unveränderlichen Zustand herbeizuführen.

Hierauf wurden die Flaschen je mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser längere Zeit auf 80° erwärmt. Man fand hinterher dieses Wasser, auf 18° abgekühlt:

Erwärmungszeit	7 St.	noch 12 St. mit demselben Wasser	oder 12 St. mit neuem Wasser
$k =$	69	100	35
$M =$	3,7	5,4	1,9 mg/qdm

1) Die zweite Gruppe von Flaschen stand von 20 bis 80 Tagen ruhig.

Verschiedene Flaschen anderer Herkunft verhielten sich ähnlich, sodass diese Werthe von dem mittleren Verhalten gebräuchlicher Glaswaaren ein ungefähres Bild geben mögen.

Gute Flaschen: Glas Nr. 2, 3, 4, unbekannter Herkunft. (Analyse von Nr. 4 s. § 10.) Nr. 2 und 3 mit je 100 g, Nr. 4 mit je 150 g Wasser; Berührungsfläche 110 bzw. 150 qcm. Die Zunahme des Leitvermögens betrug:

Glas	Nr.	2	in 25	50	75	87 Tagen
	"	3	$k = 0,9$	2,0	3,7	4,5
	"		0,7	0,8	1,5	1,8
	"	4a	0,36		0,71	
	"	4b	0,36		0,56	
	"	4c	$k = 0,24$		0,47	
			$M = 0,04$		0,08	mg/qdm

Das untere Resultat, wonach 1 qdm Glas in 75 Tagen nur 0,08 mg, d. i. für 1 Tag 0,001 mg abgab, beweist, dass man so gut wie unlösliche Gläser herstellen kann.

Diese Flaschen waren sämtlich alt. Von ihrer Vorgeschichte kann ich leider nur anführen, dass sie längere Zeit mit Wasser gestanden hatten. Nr. 4b war von mir bereits früher 7 Stunden lang mit Wasser von 80° behandelt worden. Die anderen hatten wahrscheinlich noch kein heisses Wasser enthalten, möglicherweise aber Säuren.

Nr. 2 und 3 wurden nach der obigen Auswässerung mit demselben Wasser gewärmt. Dieses erhielt in:

Flasche Nr. 2	nach 7 Stunden	80°	k = 49,	noch 12 St.	k = 93
" "	3 "	" "	2,7	" "	5,2

Nr. 2 war also dem warmen Wasser gegenüber nicht viel widerstandsfähiger als die Mittelsorte Nr. 1 (v. S.). Nr. 3 dagegen löst auch im warmen Wasser sehr wenig.

Noch besser zeigte sich Flasche Nr. 4c, welche gab:

		9	Stunden bei	60°	$k = 0,12$	$M = 0,02$	$\frac{\text{mg}}{\text{qdm}}$
Frisch	noch	8	"	"	90	3,3	0,54
	gefüllt,	8	"	"	96	2,7	0,43
"	"	13	"	"	98	9,7	1,5
"	"	8	"	"	94	2,4	0,38
"	"	11	"	"	60	0,18	0,03

Also bei 60° löste das Wasser kaum erkennbare Spuren und auch in der Nähe des Siedepunktes in 1/2 Tag nur etwa 1 mg/qdm, eine Zahl, die allerdings etwa 2000 mal grösser ist als diejenige für kaltes Wasser.



Von besonderer Bedeutung war mir die Beschaffenheit meiner zur Widerstandsbestimmung dienenden kleinen *Glasgefäße mit Platinelectroden*. Dieselben zeigten sich gut geeignet: 40 bis 100 cm<sup>3</sup> Wasser, welche sie bei etwa 60 bis 120 cm<sup>2</sup> Berührungsfläche fassten, änderten ihr Leitvermögen für 1 Tag durchschnittlich um  $+0,05 \cdot 10^{-10}$ .<sup>1)</sup>

Die letztgenannten Gefäße stammten theilweise von G. Heym in Stützerbach, theilweise waren sie von den Glaswerkstätten F. Müller in Bonn und Meschenmoser in Strassburg aus Schilling'schem Glase hergestellt worden. Die letzteren waren noch nicht lange in Gebrauch.

Schlechte Flaschen unbekannter Herkunft, Nr. 5 (Analyse in § 10). Als Beispiele können die folgenden dienen, die ich dem Vorrathe des physikalischen Instituts entnahm und, nachdem sie sich als unbrauchbar gezeigt hatten, um ihrer selbst willen längere Zeit untersuchte. Das Aussehen der Flaschen war ein gutes, das Glas krystallhell.

Eine Anzahl Fläschchen von 60 ccm und etwa 100 qcm, von mir *bereits ein Jahr lang gewässert*, wurde wie die vorigen behandelt. Das Wasser zeigte im Mittel:

	nach 1	4	10	72	120 Tagen
Glas Nr. 5	$k = 16$	25	54	110	160
	$M = 0,48$	0,75	1,6	3,3	4,8 mg/qdm

(Von 10 bis 72 Tagen standen die Fläschchen ruhig.)

Dann, mit frischem Wasser auf 80° gewärmt, erhielt man nach 8 Stunden  $k = 830$ , also  $M = 25$ , nach weiteren 12 Stunden  $k = 1280$ , also  $M = 38$  mg/qdm.

In einer 2 Liter-Flasche, vermuthlich aus demselben Glase, erhielten 170 cm<sup>3</sup> Wasser mit 150 cm<sup>2</sup> Glasfläche:

nach 4	10	72	120	150 Tagen
$k = 8$	20	42	67	93

in einer ebensolchen sogar in 10 Tagen  $k = 45$ .

Erwärmung von 300 cm<sup>3</sup> Wasser hierin auf 80° bewirkte in 8 Stunden  $k = 285$ , in weiteren 12 Stunden 490.

1) Man muss aber vorsichtig sein! Ein kleiner Glasbehälter mit Platinelectroden, der seit 10 Jahren mit öfters erneuertem Wasser gefüllt steht, ertheilt dem letzteren mit der Zeit noch immer ein Leitvermögen von über 100, während ein Zwillingbruder von Anfang an brauchbar war. Dergleichen mag, wie auch Pfeiffer meint, an den platinirten Electroden liegen.



Die arglose Verwendung derartiger Gefässe kann zu groben Fehlern führen.  $k \cdot 10^{10} = 1280$  bedeutet eine Lösung von 500 mg im Liter.

Alle diese Lösungen reagierten stark alkalisch.

Sichtbar angegriffen erschienen die Flaschen hinterher nur aussen an der Berührungslinie des heissen Wasserbades mit der Atmosphäre, wo eine Trübung durch Corrosion eingetreten war. Siehe über diese Glassorten auch § 6, 7, 8, 13.

#### 6. Verbesserung von Flaschen durch Behandlung mit heissem Wasser.

In § 5 sind die Leitvermögen für einige Flaschen angegeben, wenn man Wasser in ihnen erwärmte. Die Flaschen aus dem mittulguten Glase Nr. 1 hatten sich hierdurch in folgender Weise verbessert:

Von sieben Flaschen dieses Glases waren a) drei nur kalt  $\frac{1}{4}$  Jahr lang mit Wasser behandelt worden, b) zwei ausserdem 19 Stunden lang mit demselben Wasser auf  $80^{\circ}$  gehalten, c) zwei endlich ebenso, aber unter einmaliger Erneuerung des Wassers. Eine Füllung von 150 ccm Wasser erhielt nachher in je 75 Tagen ein Leitvermögen bezw. =  
a) 5,0;  $M=0,32$  b) 2,6;  $M=0,17$  c) 1,7;  $M=0,11$  mg/qdm.

Die mit demselben Wasser heiss behandelten Flaschen waren also auf die doppelte Güte gebracht worden, die mit erneuertem Wasser behandelten auf die dreifache Güte von den nur kalt behandelten. Im ursprünglichen Zustande (p. 584) waren die Leitvermögen 5, 2,6 und 1,7 bereits in 20, 10 und 5 Tagen entstanden.

Die mittlere Glassorte verbessert sich also durch die Wasserbehandlung zu einer recht guten.

Anders ist es mit der schlechten, wie § 7 zeigt.

Die Eosinprobe ergab bei Mylius ähnliches. Dass auch Andere, wie z. B. Warburg und Ihmori die verbessernde Wirkung heissen Wassers auf Glasoberflächen betont haben, ist bekannt.

#### 7. Verbesserung von Flaschen durch Behandeln mit Säure.

Schon Fraunhofer soll diese Verbesserung vorge schlagen haben.

Flaschenglas Nr. 1. Ich liess zwei neue Flaschen der genannten Thüringer Mittelsorte 45 Tage lang, die eine mit 50 Proc. Schwefelsäure, die andere mit 25 Proc. Salpetersäure gefüllt stehen und füllte dieselben dann nach kurzem Auswässern mit Wasser. Das Leitvermögen des letzteren, nahe übereinstimmend für beide Flaschen, betrug:

nach 2	5	10	20	40 Tagen
$k = 0,3$	0,5	0,9	1,5	2,2
$M = 0,017$	0,028	0,050	0,08	0,12 mg/qdm

Das lange Stehen mit Säure hat also die Flaschen allerdings erheblich verbessert, jedoch nicht einmal so stark, wie die Behandlung mit heissem Wasser (vgl. v. S.). Warburg und Ihmori bemerken dasselbe bezüglich der „Wasserhaut“ auf Glasflächen.

Hinterher wurden 150 ccm Wasser in den Flaschen auf 80° gewärmt und gaben nach 7 Stunden  $k_{18} = 56$ , nach weiteren 12 Stunden 89, wenn dasselbe, bezw. 22, wenn neues Wasser genommen wurde. Die Behandlung mit Säure hat also diese Flaschen für heisses Wasser kaum verbessert.

Hiernach, gerade wie die Flaschen in § 5 behandelt, theilten die beiden Exemplare in 75 Tagen dem Wasser das Leitvermögen 2,7 bezw. 1,5 mit, verhielten sich also genau wie die nicht mit Säure, sondern nur ebenso mit warmem Wasser behandelten Gläser.

Verhältnissmässig stärker wirkt die Säure auf die schlechte Glassorte Nr. 5. Drei von den kleinen Flaschen (p. 586) erhielten folgende Beschaffenheit:

Vorbehandlung	Erste Füllung		Zweite Füllung		Dritte Füllung	
	0,4	2 Tage	0,8	4 Tage	24	48 Tage
25 <sup>b</sup> 50 Proc. $H_2SO_4$ 80°	$k = 0,9$	7,4	$k = 1,8$	6,3	$k = 16$	22
13 <sup>b</sup> conc. $H_2SO_4$ 100	1,8	4,8	1,0	5,3	16	33
48 <sup>b</sup> „ „ „	?	?	1,3	5,9	11	21

Die grosse schlechte Flasche (p. 586) 45 Tage mit 5 Proc. Schwefelsäure gestanden, dann 8 Tage gewässert, theilte 200 cm<sup>3</sup> Wasser ein Leitvermögen mit:

in 16	25	42 Tagen
$k = 7$	14	18

während sie vorher in 10 Tagen  $k = 45$  bewirkte.

Die Säure hat überall entschieden günstig gewirkt, aber doch noch eine beträchtliche Löslichkeit übrig gelassen.

Nun wurde das zu oberst aufgeführte Fläschchen noch mit Wasser von 80° behandelt. Letzteres empfing in 7<sup>h</sup>  $k_{18} = 290$ , in weiteren 12<sup>h</sup>  $k = 500$ . Diese Zahlen verglichen mit den entsprechenden 830 bzw. 1280 von p. 586 zeigen eine günstige Nachwirkung der Säure auch auf die Löslichkeit in heissem Wasser.

Hinterher aber zeigte nun dasselbe Fläschchen *dem kalten Wasser gegenüber seine alte schlechte Beschaffenheit*, denn Wasser erhielt in 76 Tagen  $k = 116$ , fast genau wie p. 586. Diese Glaslösung zeigte beim Titrieren einen Alkaligehalt von fast „ $1/1000$  normal“. Das heisse Wasser hatte offenbar die durch die Säure gebildete schützende Schicht wieder entfernt.

*Schlechten Gläsern ist offenbar nicht zu helfen.*

#### 8. Neue Oberflächen angeätzt.

Eine der Flaschen mittlerer Güte (Glas Nr. 1, p. 584) wurde drei Stunden mit verdünnter Flusssäure angeätzt. Sie blieb ziemlich durchsichtig, hatte aber 3,2 g, d. h. 0,016 g/qcm verloren. Als bald mit Wasser und Fliesspapier gereinigt, ertheilte sie einer frischen Füllung:

	in 4 <sup>h</sup>	1	2	4	8	52 Tagen
das Leitvermögen	$k = 0,4$	1,3	1,9	2,6	3,1	6,7 <sup>1)</sup>
	$M = 0,022$	0,073	0,10	0,14	0,17	0,37 mg/qdm.

nicht viel anders als die geblasene Oberfläche im Anfang ergab. Mylius hat nach dem Anschleifen von Glasröhren eine verstärkte Eosinfärbung gefunden, aber der Versuch unterscheidet sich auch wesentlich von dem unsrigen.

Von einer der besten Flaschen (Nr. 4b, p. 585) wurde ebenso die Menge 2,0 g, d. h. 0,01 g/qcm abgeätzt, wodurch die Flasche stark getrübt wurde. Sie gab nachher:

	in 2 <sup>h</sup>	0,5	1	2	4	8	52 Tagen
$k = 0,1$	0,15	0,20	0,30	0,32	0,48	0,95 <sup>1)</sup>	
$M = 0,016$	0,024	0,031	0,047	0,050	0,076	0,15 mg/qdm.	

Die geblasene, aber schon lange gewässerte Flasche hatte vorher in 75 Tagen nur  $k = 0,56$  gegeben. Die geätzte neue Fläche war also etwas stärker löslich, stellt aber, besonders in der späteren Zeit, immer noch ein vorzügliches Glas dar.

1) Von 8 bis 52 Tagen stand die Flasche ruhig.

## 9. Glaspulver. Allgemeines.

Abgesprengte und sorgfältig gewaschene Glasstücke in Mengen von 1 bis 2 g wurden im Stahlmörser (Diamantmörser) zertrümmert und dann in einer Achatschale so fein zerrieben, dass man kein Knirschen des Reibers mehr hörte und keine Körner mehr fühlte. Durch Sorgfalt kann man Verunreinigungen selbst von kleinem Betrage hierbei ausschliessen, wie ich an den anderen Substanzen bestätigen konnte, bei denen Verunreinigungen sich controliren liessen.

Diese Pulver wurden gewogen und alsbald mit gemessenen Wassermengen behandelt, wobei man täglich etwa ein Dutzend bis zwanzigmal aufschüttelte. Nach dem Aufschütteln setzte ein Theil sich erst im Verlauf von Tagen zu Boden. Suspendirt erinnern die Pulver ihrem Aussehen nach an die Niederschläge etwa von Bariumsulfat; sie gingen auch, wenn man ein Abfiltriren versuchte, theilweise durch das Filter, selbst wenn man wiederholt aufgoss.

Nach einer Schätzung unter dem Mikroskop würde ich den mittleren Durchmesser der Fragmente auf einige Tausendtel Millimeter angeben. Hiernach hätte 1 g pulverisirter Substanz eine Berührungsfläche mit dem Wasser von der Ordnung eines Quadratmeters.

Da ich etwa 30 Glaspulver monatelang beobachtete, so war ich zu ihrer Aufnahme auf Glasflaschen angewiesen. Die Oberfläche der letzteren war wohl 100 mal kleiner als die des Pulvers, sodass die Resultate von der Mitlöslichkeit der Flaschenwände nicht wesentlich geändert werden konnten. Hätte ich lauter Flaschen von der Güte der auf p. 585 erwähnten gehabt, so würden dieselben gar nicht in Betracht gekommen sein. Der Mehrzahl nach wurden aber die Viertel-Liter-Flaschen Nr. 1 gebraucht (p. 584), in denen das Leitvermögen des Wassers bei häufigem Schütteln in einer Woche anfangs um 2, später um 1 wächst. Dieser Betrag ist abgerechnet worden. Man wird sehen, dass derselbe nur bei einigen Flintgläsern oder bei anderen Gläsern, nachdem die Pulver bereits stark ausgelaugt worden waren, eine Bedeutung hat, und dass nur die späteren Zahlen für die schwer löslichen Glaspulver eine in Betracht kommende Unsicherheit hierdurch erfahren.

Man konnte die Beschaffenheit der Lösung zu beliebiger Zeit bestimmen, nachdem man nur die Flasche eine oder zwei Stunden ruhig stehen gelassen hatte. Denn die Trübung des Abgusses hat kaum einen merklichen Einfluss auf das Leitvermögen. Sollte neues Wasser aufgegossen werden, so wurde die Flasche an einen ruhigen staubfreien Ort von ziemlich constanter Temperatur zuerst 1 Tag lang gestellt, dann vorsichtig gelegt, zunächst horizontal, später in einer nach unten geneigten Stellung. Nach 3 bis 4 Tagen hat das Pulver sich vollkommen abgesetzt und man konnte die Flüssigkeit abgiessen, dabei eine oder mehrere Proben des Abgusses auf ihr Leitvermögen untersuchend. Die oberen und unteren Schichten zeigten keinen erheblichen Unterschied, woraus man schliessen darf, dass es keinen wesentlichen Einfluss hat, ob man die Lösung schliesslich einen Tag länger oder kürzer über dem Glasniederschlag stehen liess.

Die meisten Pulver bilden dann eine ziemlich feste, nach sehr langem Stehen sogar recht feste Kruste<sup>1)</sup>, sodass ein vollkommenes Abgiessen ohne Verlust gelingt. Der nicht abgiessbare Rest von Flüssigkeit ist je etwa auf  $\frac{1}{100}$  des Ganzen zu veranschlagen. Einige Pulver bilden nicht so feste Krusten; wenige bleiben immer lose. Dann ist das Abgiessen mit einem kleinen Verlust verbunden, den man schätzte und dem entsprechend der nächste Aufguss von Wasser dann verkleinert wurde. Bei dem schliesslichen Wägen des getrockneten Pulvers ergab sich, unter Einrechnung der durch Lösung ungefähr verbrauchten Menge, der gefundene mit dem geschätzten Rest auf höchstens 10 Proc. Abweichung übereinstimmend.

9a. Einzelne Glaspulver Nr. 6, 7, 8 und 9.

(Die chemische Zusammensetzung s. § 10.)

Nr. 6. Weiches Kronglas (Soft Crown), Jena Nr. 359.  
(Analyse in § 10.)

1) Besonders fest war das Thüringer Glas C, sowie mehr oder weniger auch die anderen Thüringer Gläser; nach langem Stehen aber auch die Flintgläser. Locker blieb immer das Boratflint. Ich weiss nicht, ob es mechanische Verfilzung oder chemisches Zusammenbacken ist, was den Zusammenhalt bedingt. Nach dem Erwärmen hatten die meisten Pulver einen lockeren Zusammenhalt; bei der erneuten Behandlung mit kaltem Wasser stellte sich aber die alte Eigenschaft wieder her.

0,7 g feines Pulver wurde in einem Gefäss mit Platinelektroden mit 75 g Wasser übergossen.

Nach	1 <sup>m</sup>	2	4	10	20 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup>	2	12	20	24 <sup>h</sup>
$k =$	21	24	30	37	42	51	58	79	87	93.

Zwischen 2<sup>h</sup> und 12<sup>h</sup> wurde nicht geschüttelt.

Nach 9 Stunden Stehen abgegossen und frisches Wasser:

Nach	10 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup>	3	12	30	34 <sup>h</sup>
$k =$	3,4	5,8	10	21	35	38.

In jedem Falle wächst das Leitvermögen  $k$  verzögert an. Das frisch aufgegossene Wasser gibt einen verstärkten Anlass zur Lösung.

Indem man nun das aufgeschüttelte Pulver 25<sup>m</sup> absitzen liess und die obere Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abgoss, trennte man das Glas in zwei nicht sehr verschiedene Hälften. Das gröbere Pulver gab mit frischem Wasser:

In	18 <sup>h</sup>	24	36 <sup>h</sup>	4 Tag.	6	8	10	16	24	48 Tagen
$k =$	6,0	7,8	10,6	21	27	34	39	57	78	125,

also ein langes verzögertes Wachsthum, ungefähr der Zeit zur Potenz  $\frac{3}{4}$  proportional.

Der feinere Theil:

In	2 <sup>m</sup>	20 <sup>m</sup>	5 <sup>h</sup>	10	20	30 <sup>h</sup>
$k =$	0,9	1,5	2,6	3,2	4,6	6,0.

Von da an wurde letzteres Pulver 33 Stunden lang auf 42° gewärmt. Man fand:

Nach 2 <sup>h</sup>	10	15	27	33 <sup>h</sup>	Rasch gekühlt
bei 42° $k = 25$	56	78	116	130.	bei 18° $k = 81$ .

Erwärmen von etwa 18° auf 42° beschleunigte die Auflösung also ungefähr auf die 12 bis 15fache Geschwindigkeit.

Die letzte Zahl für die wieder abgekühlte Lösung lässt endlich den Zuwachs des Leitvermögens an sich für 1°, in Bruchtheilen desjenigen bei 18° gleich 0,024 berechnen, eine Zahl, welche, wie die von Pfeiffer gefundenen, dem Temperatureinfluss auf verdünnte Salzlösungen ungefähr gleich kommt. Ich will aber gleich bemerken, dass ich für andere Glassorten Zahlen von 0,020 bis 0,030 gefunden habe.

Frisches Wasser erhielt hierauf in 1 Tage  $k = 2$ , in 4 Tagen  $k = 4,5$ . Die Löslichkeit ist nach dem Erwärmen bedeutend kleiner geworden.

Nr. 7. Jenaer Normalglas. 0,57 g Pulver wurden mit der 400-fachen Wassermenge übergossen und aufgeschüttelt.

1) Insofern die Glaslösung ein Auslaugen löslicher Bestandtheile ist, muss sie bei sehr fein vertheilter Substanz rascher abnehmen. Um dies zu untersuchen, wurden von obigem Aufguss, nach 3 Min. langem Absitzen, 40 cm<sup>3</sup> in ein Widerstandsgefäss abgegossen und für sich beobachtet. Sie gaben:

In	5 <sup>m</sup>	15 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>	12 <sup>h</sup>
$k$	= 5,3	6,1	7,2	9,1	10,4.

Nach 14 stündigem Absitzen erneuertes Wasser erhielt in 15 Stunden  $k = 1,3$ ; abermals erneuert in 50 Stunden  $k = 1,3$ , endlich noch zweimal in je 20 Stunden  $k = 0,7$  bez. 0,3. Diese Flüssigkeit war noch sehr trüb, das Pulver hatte immer noch eine grosse Oberfläche.

In der That ist also die Löslichkeit des feinsten Pulvers nach fünftägigem Auswässern bereits sehr klein geworden.

2) Die Hauptmenge des Pulvers lieferte:

Nach	16	24	36	Tagen
$k$	= 20	22	28.	

Von da an wurde der Aufguss sechsmal je durch 100 cm<sup>3</sup> Wasser ersetzt, welches je nach einer Woche das Leitvermögen hatte:

Aufguss Nr.	1	2	3	4	5	6
$k$	= 7	5,9	4,6	3,4	4	3,9.

Nr. 4 war hinterher noch 144 Tage ruhig stehen geblieben und hatte dann  $k = 24$  gegeben.

Wässern während etwa acht Monate hatte also bei dem gröberen Theile des Pulvers noch eine, wenn auch stark verminderte, sehr merkbare Löslichkeit zurückgelassen. In den späteren Perioden erhielt dieselbe sich ziemlich constant (stimmt mit den späteren Erfahrungen des Normalglases § 10 und 13).

Man sieht aber zugleich, dass das Normalglas viel weniger löslich ist als das „weiche Kronglas“ (p. 591).

Jetzt erwärmte man acht Stunden auf 80° und erhielt nach Wiederabkühlung  $k = 70$ , wovon aber ein Theil auf die Flaschenwand kommen mag. Jedenfalls hat die Erwärmung die Auflösung ungeheuer gesteigert.

Nach Tab. V p. 613 ist  $k$  mit 0,73 zu multipliciren um die aufgelöste Glasmenge in mg/Liter zu erhalten.



Nr. 8. Extra leichtes Flintglas, Nr. 788 aus Jena. Analyse s. § 10.

0,62 g Glaspulver wie früher mit Wasser behandelt. Aufguss Nr. 1 und 2 je 80, die späteren je 100 cm<sup>3</sup>.

Aufguss Nr.	1	2	3	4				5	6	7			8	9
Nach	4	2,5	1,5	1	3	6	13	10	10	10	50	160	10	10
k =	58	16	7	4,4	9,1	13,5	19	10	9	9	(21)	(58)	4	5
														Tg.

(Nr. 7 stand später ruhig.)

Auch hier, wie zu erwarten, nimmt die Löslichkeit ab, bleibt aber nach  $\frac{1}{2}$  Jahr und nach achtmaligem Erneuern des Wassers noch recht merklich.

Nr. 9. Schwerstes Flintglas, Nr. S. 164 aus Jena. Bleisilikat.

2 g Pulver mit 50 g Wasser. In 6 Stunden etwa  $k=1$ . Neue Aufgüsse lieferten noch kleinere Zahlen. Auch in heissem Wasser findet Mylius dieses Glas so gut wie unlöslich. Von Interesse ist, dass das Leitvermögen nach anfänglichem Wachsen abzunehmen und erst später wieder ein wenig zu steigen pflegt. *Es scheint also etwas in Lösung zu gehen und sich bald wieder auszuscheiden*, was sich auch aus einem an den Glaswänden sich allmählich bildenden, sehr fest haftenden, mit Säure leicht abzulösenden Absatze vermuthen lässt. Dieselbe Erscheinung wurde an dem sehr schweren Flintglase Nr. 26 und an dem gewöhnlichen Flintglase Nr. 27 (vgl. p. 598) beobachtet. Vielleicht spielt eine Spur Kohlensäure im Wasser hierbei eine Rolle.

Es ist wohl zu beachten, dass, wenn somit das Wasser durch die schwersten Flintgläser kaum geändert wird, doch die Glasoberfläche durch das Wasser eine Aenderung erfahren kann. Ueberhaupt können Versuche über die in der Flüssigkeit gelösten Mengen immer nur eine untere Grenze für den Angriff der Flüssigkeit auf das Glas geben, da es z. B. besonders auch in heissen Flüssigkeiten sehr wohl denkbar ist, dass Theile des Glases abgelöst werden, ohne in Lösung zu gehen oder wenigstens zu bleiben.

10. Gleich behandelte Pulver von 25 Glassorten Nr. 7 bis 31.

Die Pulver, alle thunlichst gleich fein zerrieben (vgl. p. 590), werden in Mengen von 0,8 bis 1,5 g längere Zeit in



gleicher Weise mit kalten Wassermengen behandelt, die ihren eigenen Mengen proportional sind. In regelmässigen Zwischenräumen erneuerte man das Wasser.

So erhielt man ein Bild von der allmählichen Wirkung des Wassers auf dasselbe Glas und auch von dem relativen Verhalten der Gläser eine angenäherte Kenntniss. Mehr als letzteres können wir nicht behaupten, denn dazu würde nöthig sein, dass die mittlere Grösse des Kornes gleich wäre. Das ist aber bei den feinen Pulvern nicht zu erreichen, auch wenn man nach Zeit des Reibens oder Aussehen und Gefühl möglichst gleich verfährt.<sup>1)</sup>

Man hätte, wie die Herren Mylius und Förster, gröbere, absichtbare Körner nehmen können; aber dann wäre natürlich entsprechend weniger gelöst worden; man wäre der Frage, wieviel Glas sich in einer starken Lösung befindet, nicht nahe getreten. Bei den wenig löslichen Sorten hätte auch die Mitwirkung der Gefässwände zu sehr gestört.

Streng messend sind die Versuche also nicht;  $\pm 30$  Proc. Fehler können der Vergleichung der Gläser anhaften. Aber es hat doch Interesse, zu sehen, wie sich bei schlechten Gläsern Leitvermögen bilden, bei welchen im Liter Gramme gelöst sind und wie andere Gläser über 100 mal weniger abgeben.

Die gewogenen Glaspulver wurden sofort in eine Flasche gegeben und zuerst, um eine starke Lösung zu erzielen, 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Tage nur mit der 20-fachen Wassermenge<sup>2)</sup> behandelt, später je eine Woche hindurch, häufig wiederholt, mit der 100-fachen, um zu sehen, wie weit es möglich ist, das Glas auszulaugen.

Ueber Schütteln, nachheriges Absitzenlassen, Abgiessen, Untersuchung des Leitvermögens vgl. § 8. Einige von den Beobachtungen hat Hr. Buckingham ausgeführt.

Das ursprüngliche Leitvermögen des Wassers ist abgerechnet worden, ebenso der Beitrag der Flasche zu dem Leitvermögen.

1) So schlimm wie es auf den ersten Blick scheint, ist die Sache übrigens nicht. Denn wenn man aus einem Körper  $n$  Theile von ähnlicher Gestalt formt, so wächst die Oberfläche nur im Verhältniss  $n^{1/2}$ . Man muss einen Körper achtmal feiner zerreiben, damit die Oberfläche verdoppelt wird.

2) Rationeller würden Volumverhältnisse gewesen sein. Der Unterschied ist für die gewöhnlichen Gläser nicht gross (vgl. deren spezifische Gewichte Tab. II).

Ueber die Tabellen, welche die Resultate übersichtlich nebeneinander stellten, bemerke ich:

Die Analysen der Hüttengläser Nr. 7, 11, 12, 15, 29 sind der Arbeit von Mylius und Förster (l. c.) entnommen, diejenigen der optischen Gläser verdanke ich der freundlichen Mittheilung der Jenaer Glaswerkstätte. Nr. 13, 16, 17, 18 wurden auf meine Bitte in der Physikalischen Reichsanstalt nachträglich analysirt, wobei die Kieselsäure nur aus der Differenz hergeleitet wurde. Es schien mir nützlich zu sein, die relativen Gewichtstheile in Aequivalentverhältnisse<sup>1)</sup> umzurechnen, wodurch man leichter übersieht, um was es sich handelt. Die Zahlen sind so angeordnet, dass sie bedeuten, wieviele Aequivalente der überschriebenen Verbindung in 100 Aequivalenten der Mischung sich befinden.<sup>2)</sup> Hr. Maurer hat diese Umrechnung ausgeführt. Hinzugefügt sind die von den Herren Maurer, Thompson oder Zahn beobachteten specifischen Gewichte und die von der Jenaer Glaswerkstätte mitgetheilten Lichtbrechungsverhältnisse.

Zur Tabelle der Leitvermögen wiederhole ich, dass die erste Zahl sich immer auf den, incl. die Zeit zum Absitzen etwa viertägigen, Aufguss der 20-fachen Wassermenge bezieht, die weiteren Zahlen zunächst die jedesmal erneuerten zehntägigen Aufgüsse der 100-fachen Wassermenge bedeuten.<sup>3)</sup> Später liess man Aufgüsse länger stehen; die zweite Spalte

1) Ob es rationell ist, Bor, so wie geschehen, als  $B_2O_3$  zu rechnen, mag dahin gestellt bleiben.

2) Um aus meinen Zahlen, sie mögen  $\mu$  heissen, die Gewichtsprocente  $p$  in der gewöhnlichen Angabe wieder zu erhalten, müsste man also jedes  $\mu$  zunächst mit dem zugehörigen Aequivalentgewicht  $A$  des Bestandtheiles multipliciren, dann durch Addition der so entstandenen  $\mu \cdot A$  die Summe  $\Sigma \mu A$  bilden und würde schliesslich:

$$p = \mu A \cdot \frac{100}{\Sigma \mu A} \text{ berechnen.}$$

3) Ich habe vielfach die sich bildenden Lösungen auch vor Ablauf dieser Zeiten untersucht, verzichte jedoch auf die Mittheilung dieser Zahlen, denn sie bestätigen im wesentlichen nur die besseren derartigen Untersuchungen des § 9a und § 13. Der erste Aufguss gibt zuerst eine sehr rasche Auflösung, die sich allmählich verlangsamt. Die späteren Aufgüsse beschleunigen jedesmal zuerst die Auflösung, lassen dieselbe aber bald gleichmässiger werden.

hinter dem stärkeren Strich enthält für alle Gläser das Ergebniss, welches der vorige Aufguss nach 114 Tagen ruhigen Stehens lieferte. Für eine Anzahl von Gläsern ist dieser selbe Aufguss vorher noch mit öfterem Schütteln behandelt worden. Die Zeitdauer dieser Behandlung ist daneben geschrieben.

Zuletzt folgen nach dem langen Stehen wieder zwei frische Aufgüsse von je 10 Tagen Dauer.

Die Zahlen 0 für die beiden schwersten Flintgläser sagen aus, dass hier das gefundene sehr kleine Leitvermögen sich durch Auflösung der Flaschenwand erklären lässt.

Gruppirt ist 1) in die meist für chemischen Gebrauch bestimmten Kalkgläser, die ausser Calcium in der Hauptsache nur Kalium, Natrium und Kieselsäure enthalten; 2) die kalkfreien, meist optischen Gläser, bei denen ausser Kieselsäure, Kalium und meistens Natrium, Zink, Barium und öfters Borsäure die Hauptbestandtheile bilden; 3) die Bleigläser und 4) zwei Gläser, die ohne Kieselsäure mit Borsäure, resp. Phosphorsäure hergestellt sind.

In jeder Gruppe sind die Gläser nach der Löslichkeit im ersten Monat geordnet.<sup>1)</sup> Vergleiche hierüber aber auch Tab. IV.

Die mittlere Temperatur der Lösungsperiode war im allgemeinen = 18°. Ein den Zahlen zugefügtes Zeichen — bez. = oder + bez.  $\frac{1}{2}$  bedeutet, dass diese Temperatur während der betreffenden Lösung um 1 bez. 2° tiefer oder höher lag als 18°. Bei dem 114-tägigen Stehen betrug die Mitteltemperatur überall 13°, bei den letzten beiden Aufgüssen 16°.

Ich will noch bemerken, dass die Glaspulver ihre weisse Farbe bewahrten, bis auf die schlechten Gläser Nr. 17 und 18, welche mit der Zeit schmutzig gelblich wurden.

1) Neun von den Gläsern hat Hr. Mylius mittelst seiner Eosinprobe verglichen. Unter Auslassung des Bleikrystallglases, welches bei uns ungefähr in der Mitte, bei Mylius aber am Ende steht, für welches aber eine Uebereinstimmung auch nicht zu erwarten war (vgl. § 18), ist eine wesentliche Differenz nur für das böhmische Kaliglas Nr. 12 vorhanden. Die Gläser ordnen sich in ihrer Güte:

Nach Mylius	Glas Nr. 12	7	11	15	13	16	17	18
Nach Tab. I	" "	7	11	12	13	15	16	17 18.



Tabelle II. Zusammensetzung der Gläser nach Äquivalentverhältnissen.

Spec. Gew.	Brech.-verhält.	Äquivalent- $\frac{A}{94}$												As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	198	70	60		
Kalk-Gläser.																
Nr. 7.	Jenaer Normalglas	—	14,5	7,74	—	—	5,35	—	0,18	1,52	—	—	—	1,77	69,0	
" 10.	Engl. Kronglas	1,517	10,1	5,1	9,62	—	—	—	0,09	0,40	—	0,06	—	1,36	73,6	
" 11.	Thüringer Glas A	—	2,75	11,6	9,03	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	76,2	
" 12.	Böhm. Kaliglas	—	8,87	1,41	7,61	—	—	—	0,3	0,31	—	—	—	—	81,8	
" 13.	Thür. Glas B	—	4,53	13,9	10,9	—	—	—	0,3	2,18	—	—	—	—	68,2	
" 14.	Fell's Kronglas	1,518	9,49	8,23	7,97	—	2,36	—	0,09	—	0,24	0,10	—	0,91	70,8	
" 15.	Thür. Glas C	—	4,63	14,2	7,38	—	0,31	—	0,18	0,24	—	—	—	—	73,1	
" 16.	" D	—	4,0	14,1	11,2	—	—	—	0,2	1,7	—	—	—	—	68,8	
" 17.	Schlechtes Thür. Glas E	—	3,9	15,9	8,1	—	—	—	0,4	1,1	—	—	—	—	70,6	
" 18.	Deagl. F	—	3,9	17,5	4,9	—	—	—	0,3	1,3	—	—	—	—	72,1	
Kalkfreie Gläser.																
Nr. 19.	Spec. Zink-Bar.-Kr.	—	6,47	1,23	—	9,97	—	1,03	0,08	—	—	0,11	—	3,27	65,6	
" 20.	Schwerstes Bar.-Kr.	—	3,58	—	21,0	—	12,5	—	0,16	—	—	0,13	—	5,42	57,3	
" 21.	Baryt-Kronglas	—	7,78	3,53	—	9,52	4,50	—	0,05	—	—	0,07	—	3,13	71,4	
" 22.	Gew. Zink-Kr.	—	8,40	6,38	—	—	12,2	—	0,03	—	—	0,07	—	1,41	71,6	
" 23.	Bor-Silic.-Kr.	—	7,11	11,3	—	—	—	—	0,06	0,75	—	0,06	—	5,90	74,8	
" 24.	Engl. Kr. m. Baryt.	—	10,9	5,52	—	4,25	1,69	—	0,10	—	—	0,14	—	2,44	74,9	
" 25.	Kalk-Kronglas	—	24,9	—	—	2,38	10,8	—	0,07	—	—	0,11	—	—	61,7	
Bleigläser.																
Nr. 9.	Schwerstes Flint	—	—	—	—	—	—	49,0	0,01	—	—	0,07	—	—	50,9	
" 26.	Sehr schweres Flint	—	4,68	—	—	—	—	29,7	0,15	—	—	0,11	—	—	65,4	
" 27.	Gewöhnliches Flint	—	8,08	0,77	—	—	—	19,7	0,12	—	—	0,09	—	—	71,2	
" 28.	Engl. leicht. Flint	—	7,39	1,93	—	—	—	14,4	0,14	—	—	0,11	—	—	76,0	
" 8.	Extra leicht. Flint	—	6,61	5,66	—	—	—	9,55	0,08	—	—	0,08	—	—	78,0	
" 29.	Blei-Krystall	—	10,6	0,80	—	0,12	—	11,5	—	—	—	—	—	—	77,0	
Gläser ohne Kieselsäure.																
Nr. 30.	Leicht. Phosph.-Kr.	—	14,8	—	—	11,6	—	—	—	11,3	—	0,72	—	4,95	56,6	
" 31.	Borat-Flint	—	—	4,12	—	—	12,6	6,87	—	10,0	—	0,15	—	66,3	—	

Es folgen hier gleich die Analysen der im früheren bereits erwähnten und gebrauchten Gläser Nr. 1, 4, 5, 6. Nr. 2 und 3 sind nicht analysirt.

(Tabelle II, fortgesetzt.)

	Spec. Gew.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Nr. 1. Mittl. Thür. Flasche	2,51	3,52	16,3	10,0	0,17	2,29	67,6
" 4. Beste Flasche	2,44	3,64	9,7	9,2	—	0,44	77,0
" 5. Schlechte Flasche	2,48	1,31	20,3	3,96	0,25	2,11	72,1
" 6. Soft Crown, Jena 359	2,55	11,1	4,85	2,99	0,09	—	76,2

Ausserdem enthielt Nr. 1 0,10 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Nr. 6 2,51 MgO, 2,11 PbO, 0,12 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Was über die Löslichkeit in ihrem Zusammenhange mit den Bestandtheilen des Glases zu entnehmen ist, folgt in § 14.

#### 11. Verhalten nach langem Auslaugen.

Die anfängliche Löslichkeit einer Glassorte gibt keineswegs einen sicheren Maassstab für ihr Verhalten auf die Dauer, wie die letzten Spalten von Tab. I zeigen. So erscheint z. B. Böhmisches Kaliglas in den ersten sechs Wochen mässig löslich, langsam aber stetig. Nach halbjähriger Berührung mit Wasser dagegen findet man kaum noch eine Löslichkeit. Bei Jenaer Normalglas und Gehlberger Glas nimmt die Löslichkeit rascher bis zu ebenfalls sehr kleinen Werthen ab (vgl. über diese drei Gläser auch § 13).

Das Thüringer Glas D hat nach halbjährigem Auslaugen seine Stellung bedeutend verbessert, z. B. gegen B und C, sowie besonders gegen das englische Kronglas, welches gegen das Ende hin stärker löslich erscheint als in den ersten Wochen. Es macht den Eindruck, als ob das englische Kronglas durch die Berührung mit Wasser nach und nach erweichte. Einen Irrthum in den Zahlen halte ich für unwahrscheinlich.

Die notorisch schlechten Gläser behalten aber auch zuletzt noch eine grosse Löslichkeit; siehe das schlechteste Thüringer und das Kalikronglas Nr. 18 und 25 (auch die Flaschen von der schlechten Sorte Nr. 5 in § 5).

Ich will noch bemerken, dass die feinsten Theile der Pulver, von den übrigen durch Abschlämmen getrennt, ein halbes Dutzend mal ausgelaugt, bei den guten Gläsern (Jenaer Normalglas, Gehlberger Glas) in einer noch recht trüben Lösung nachher kaum noch eine Löslichkeit zu erkennen gaben; wohl aber bei den schlechten Gläsern wie Nr. 18 und 25.

## 12. Verhalten von Glaspulvern gegen heisses Wasser.

Nach dem halbjährigen kalten Auslaugen behandelte man einige von den Pulvern mit den letzten Aufgüssen 7 Stunden lang bei 80°. Ziehe ich den Einfluss der Wände, so gut es geht, in Rechnung (vgl. p. 584), so erhalte ich für die auf 18° wieder abgekühlten Lösungen das Leitvermögen:

Nr. 20.	Schwerstes Barium-Kronglas .	30 (90)
" 12.	Böhm. Kaliglas . . . . .	50 (360)
" 7.	Jenaer Normalglas . . . . .	100 (240)
" 10.	Engl. Kronglas . . . . .	190 (600)
" 11.	Thüringer Glas A . . . . .	200 (280)
" 12.	" " B . . . . .	230 (470)
" 14.	Feil's Kronglas . . . . .	300 (440)
" 15.	Thüringer Glas C . . . . .	400 (750)
" 16.	" " D . . . . .	600 (730)
" 24.	Engl. Kron mit Baryt . . . . .	900 (970)
" 25.	Kali-Kronglas . . . . .	1280 (8000)
" 17.	Schlechtes Thür. Glas E . . . . .	1300 (1300)
" 18.	Desgl. F . . . . .	2000 (3300)

Den kleineren Zahlen kommt wegen der hier nicht genügend bekannten Mitwirkung der Flaschenwand kein grosses Vertrauen zu. Die geklammerten Zahlen sind die Summen der Leitvermögen bei den kalten Auslaugungen.<sup>1)</sup> Das während der siebenstündigen Erwärmung in Lösung gegangene ist von derselben Ordnung wie das vorher in  $\frac{1}{2}$  Jahr kalt ausgelaugte, bis auf Nr. 17 überall kleiner. Bei Nr. 25 beträgt es nur den sechsten Theil.

Die Gläser scheinen sich dem heissen Wasser gegenüber also ähnlich, aber durchaus nicht gleich zu ordnen wie gegen

1) Aus Tab. I, die erste Zahl daselbst aber durch 5 getheilt, weil dort fünfmal weniger Wasser aufgegossen worden war. Vergleiche auch Tab. IV.



kalttes Wasser<sup>1)</sup>, was ja auch nicht zu erwarten ist, und was schon Mylius bemerkt.

Nach dem Erwärmen setzte sich die Löslichkeit in kaltem Wasser zunächst noch weiter fort. Ja es schien, als ob dieselbe bei manchen Gläsern zuerst grösser geworden wäre. Doch habe ich dem Gegenstande dann keine grosse Aufmerksamkeit mehr zugewandt.

13. Sechs Glaspulver Nr. 7, 11, 12, 1, 4 und 5. Zeitlicher Verlauf der Auflösung.

Alle Pulver gleich behandelt: erstens die schwer löslichen Sorten Nr. 7 Jenaer Normalglas, 11 Gehlberger Glas, 12 Böhmisches Kaliglas von Tab. I noch einmal, da ja bei der geringen Löslichkeit leichter Fehler unterlaufen können. Die sich ergebenden Unterschiede lassen sich durch verschiedene Feinheit der Pulver erklären. Die Eigenthümlichkeit des Kaliglasses, wonach dessen Löslichkeit mit der Zeit langsamer abnimmt als bei den anderen beiden Gläsern, bestätigt sich. Im Ganzen erscheint dasselbe aber bei diesen Versuchen relativ besser als früher.

Zweitens wünschte ich die Sorten Nr. 1 mittleres Thüringer Glas und Nr. 4 und 5, bestes und schlechtes Glas, die in § 5 in Flaschenform untersucht worden waren, mit den Pulvern von § 10 zu vergleichen. Man wird sehen, dass Nr. 1 und 5 ungefähr mit Nr. 16 und 18 von Tab. I gleichwerthig sind. Die schlechtesten Glassorten der beiden Versuchsgruppen sind also ungefähr gleich. Nr. 4 kommt den besten Gläsern von Tab. I nahe, scheint dieselben aber noch etwas zu übertreffen.

Endlich wollte ich den zeitlichen Verlauf des Lösungsvorganges eingehender verfolgen.<sup>2)</sup> Zu dem Zwecke geschah die Auflösung in fünf geeigneten Widerstandsgefässen, vier mit Thermometern als Glasstöpseln, die Temperatur des fünften (mit dem Böhmischem Kaliglas) wurde der Mitteltemperatur der danebenstehenden gleichgesetzt.

1) Am auffälligsten war Nr. 31 Borflintglas, welches nach dem kalten Auslaugen, wobei sich allerdings über die Hälfte gelöst hatte, weder heissem noch nachher kaltem Wasser ein erhebliches Leitvermögen gab.

2) [Vgl. hierüber auch Förster u. Mylius, l. c. p. 318. Anm. b. d. Corr.]



Die Mengen der Glaspulver wurden so gewählt, dass die hundertfache Wassermenge, welche jedesmal aufgegossen wurde, die Gefässe bis auf eine zum Schütteln genügende Luftblase füllte. Man beobachtete unter oft wiederholtem Aufschütteln je 8 Tage lang.

Die Gefässe wurden während dieser Zeit nicht geöffnet; von dem Anfange des dritten Wasseraufgusses an standen dieselben, soweit thunlich, in einem kohlenstofffreien Raum.

Nach den dritten acht Tagen zerbrachen die Gefässe mit den Pulvern Nr. 1 und 12. Die übrigen wurden noch später beobachtet; sie standen übrigens in dem zweiten Monat ruhig.

In den Curven Taf. V, Fig. 1, welche das während 8 Tagen steigende Leitvermögen darstellen, soweit der Raum es gestattet, sind die Unebenheiten, welche von Temperaturschwankungen und von den nächtlichen Pausen des Schüttelns herühren, ausgeglichen. Glas Nr. 5, für welches das Papier zu klein ist, findet sich noch einmal in fünffach verkleinerten Curven angedeutet. Nr. 4, welches später untersucht wurde, ist nicht gezeichnet. Der Gang bei dem ersten Aufguss stimmt sehr nahe mit Nr. 12, bei den späteren liegen die Curven viel tiefer und sind stärker gekrümmt. Zur Ergänzung enthält Tab. III zahlenmässige Angaben, theilweise aus der graphischen Darstellung interpolirt, für Zeiten, die in geometrischem Verhältniss wachsen, wodurch auch die ersten Zeitabschnitte nach dem Aufgiessen des Wassers kenntlich werden. Einige Anfangszahlen sind eingeklammert: das Glaspulver klebte bei ihnen noch theilweise am Boden.

Die Temperatur war im Mittel  $17^{\circ}$ ; bei dem dritten Aufguss in der zweiten Zeithälfte um  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  höher als in der ersten. Bei dem zweiten und ersten Aufguss war die Temperatur im ganzen constant, bis auf einige absichtliche Aenderungen gegen den Schluss der ersten Lösung hin, deren Resultate unten mitgetheilt werden. Durch die graphische Ausgleichung mag der letzte Werth für die Aufgüsse Nr. I um 2 Proc. unsicher sein.<sup>1)</sup>

1) Nr. 4 wurde nachträglich beobachtet mit einer bis auf  $\pm 0,2^{\circ}$  constanten Temperatur. Das Abgiessen der I. Lösung gelang nicht so vollkommen wie sonst. Die Curven verlaufen sehr regelmässig.

Tabelle III.

Leitvermögen bei der allmählichen Auflösung von Glaspulvern.

Aufguss Nr.	Min.	Tage	Gehlberger Glas Nr. 11			Jenaer Normal-Gl., Nr. 7			Böhm. Kaliglas, Nr. 12		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III
1,4	1/1024		58	(4,4)	2,8	42	3,2	1,8	38	3,6	(2,4)
2,8	1/512		55,4	(5,0)	3,1	47,0	3,6	2,1	33,8	3,8	2,8
5,6	1/256		57,6	5,6	3,4	50,5	4,1	2,2	34,6	4,0	3,0
11,2	1/128		59,9	6,2	3,6	53,1	4,6	2,4	35,5	4,2	3,2
22,5	1/64		63,3	7,1	3,9	56,0	5,2	2,6	36,8	4,4	3,3
45	1/32		67,5	7,9	4,3	58,9	6,1	2,8	39,8	4,8	3,4
90	1/16		73,5	9,0	5,0	62,6	7,2	3,1	43,8	5,1	3,7
180	1/8		82	10,4	5,7	67	8,6	3,6	49,0	5,8	3,9
360	1/4		88	11,9	6,7	71	10,4	4,3	56,2	6,9	4,3
720	1/2		96	14,0	7,7	80	12,6	5,3	64	8,5	5,2
1440	1		104	16,7	9,1	88	14,8	6,4	75	12,2	6,6
2880	2		116	21,4	11,6	99	20	8,6	85	20	10,6
5760	4		130	28,7	15,3	111	27	12,3	97	31	17,6
11520	8		150	38	22	130	36	20	110	44	28
—	16		—	—	33	—	—	30	—	—	—
—	32		—	—	48	—	—	46	—	—	—
—	64		—	—	74	—	—	72	—	—	—

Aufguss Nr.	Min.	Tage	Schlechtes Flaschen- Glas, Nr. 5			Mittl. Flaschenglas Nr. 1			Gutes Flaschengl. Nr. 4		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III
1,4	1/1024		(112)	(32)	(39)	81	(11,0)	(7,9)	33,7	5,9	1,2
2,8	1/512		(130)	(53)	53	87	(13,0)	(9,7)	35,3	6,3	1,5
5,6	1/256		(152)	(60)	65	93	15,0	10,9	36,3	6,6	1,6
11,2	1/128		180	73	77	102	17,1	11,9	37,5	6,8	1,7
22,5	1/64		204	87	87	111	19,8	13,1	38,8	7,2	1,8
45	1/32		238	103	99	121	22,8	14,4	42	7,9	1,9
90	1/16		287	121	113	137	26,2	16,4	46	8,6	2,1
180	1/8		346	142	127	154	30,5	18,4	52	9,9	2,3
360	1/4		414	166	142	172	34	20,8	59	11,7	2,6
720	1/2		496	200	161	194	42	24	68	14,4	3,2
1440	1		583	252	187	223	52	29	77	17,2	4,4
2880	2		699	325	234	260	68	37	87	20,9	6,1
5760	4		855	440	309	296	94	50	99	25	8,5
11520	8		1060	590	420	360	132	76	112	31	12
—	16		—	—	580	—	—	—	—	—	16
—	32		—	—	780	—	—	—	—	—	22
—	64		—	—	1080	—	—	—	—	—	—

Als bemerkenswerth ist hervorzuheben:

1) Bei dem ersten Angriff des Wassers geht schon innerhalb der ersten Minute von allen Gläsern ziemlich viel in Lösung. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt rasch ab,

sodass man nach 12 Stunden erst das doppelte bis vierfache Leitvermögen von demjenigen nach der ersten Minute hat, nach 8 Tagen erst das drei- bis achtfache. Je besser das Glas ist, desto schneller sinkt, auch relativ genommen, die Lösungsgeschwindigkeit.

2) Jeder frische Wasseraufguss (nachdem die Pulver 3 bis 4 Tage hindurch sich in einem Raum von constanter Temperatur abgesetzt hatten und nachdem die alte Flüssigkeit möglichst vollständig abgegossen worden war) veranlasst in der ersten Zeit eine stark vermehrte Auflösung, die aber rascher, als bei dem früheren Aufguss, in eine gleichmässiger steigende Curve übergeht. Vgl. besonders die Curven Glas Nr. 5, II. und III. Aufguss mit Nr. 1 I; oder Nr. 1 II mit den ersten Aufgüssen der guten Gläser. Nimmt man von einem späteren Aufguss das Curvenstück mit Ausschluss etwa des ersten Tages und zeichnet dasselbe an das Ende der Curve des vorausgehenden Aufgusses, so setzt jenes Stück diese Curve einigermassen in natürlichem Zuge fort.

Man wird dies vielleicht so auslegen dürfen, dass von den aus dem Glase gelösten Stoffen ein Theil im gewöhnlichen Sinne schwerlöslich im Wasser ist und sich also um so rascher löst, je weiter seine Lösung von ihrem Sättigungspunkt entfernt ist; Kieselsäure und vielleicht Calcium werden hier eine Rolle spielen. Ein anderer Theil ist aber an sich leicht löslich, diffundirt aber nur langsam aus dem Glase heraus, wobei nicht viel darauf ankommt, ob reineres Wasser oder eine schon gebildete Glaslösung mit dem Glase in Berührung steht. Die Alkalien werden hier hauptsächlich in Betracht kommen.

3) Beurtheilt man die Güte der Gläser nach dem Leitvermögen<sup>1)</sup> nach den ersten 8 Tagen, so ordnen dieselben sich:

- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1) Böhmisches Kaliglas, | 4) Gehlberger Glas,        |
| 2) Gutes Flaschenglas,  | 5) Mittl. Flaschenglas,    |
| 3) Jenaer Normalglas,   | 6) Schlecht. Flaschenglas. |

1) Berechnet man aber nach Tab. V die in 8 Tagen gelösten Mengen in mg/liter, so kommt Jen. Norm. 95; Gehlberg 135; Gute Fl. 200; Mittl. Fl. 230; Böhm. Gl. 240; Schl. Fl. 500.

Die Unterschiede zwischen den vier ersten sind nicht gross. Das Kaliglas erscheint hier besser als in § 10, was wohl auf eine ungleiche Feinheit des Pulvers zurückkommt.

Bei den folgenden Aufgüssen aber rückt das Kaliglas sehr merklich hinter das gute Flaschenglas, das Jenaer und Gehlberger Glas (wie es sich schon früher zeigte; Tab. I). Während Glas Nr. 4, Normalglas und Gehlberg, welche letzteren einander immer fast genau parallel laufen und zwar das Normalglas etwas günstiger, bei dem II. und III. Aufguss in ihrer Löslichkeit auf den vierten, bez. siebenten Theil sinken, geht das Kaliglas nur auf  $\frac{2}{6}$ , bez.  $\frac{1}{4}$  zurück.

Bei Glas Nr. 5 zeigt sich wieder, dass schlechten Gläsern nicht gründlich aufzuhelfen ist; es erreicht bei dem III. Aufguss noch  $\frac{2}{6}$  von der Löslichkeit des ersten.

4) Wie sehr das Auswässern die Löslichkeit der guten Gläser verringert hat, zeigt sich auch an den späteren Beobachtungen des Normalglases und des Gehlberger Glases. Der dritte Aufguss erreicht in 2 Monaten nur ungefähr das Leitvermögen, welches der erste in 3 Stunden erreichte. Das schlechte Glas aber gibt auch hier noch  $k > 1000$ , etwa ebenso wie der erste Aufguss nach 8 Tagen.

5) An allen drei Curven des böhmischen Kaliglases (Nr. 13) zeigt sich und ist also wohl keinem Zufall zuzuschreiben, dass auf die kurze Zeit der ersten schnellen Lösung eine stark deprimierte Lösungsgeschwindigkeit folgt, worauf das Wachsthum wieder stärker wird. Man bekommt den Eindruck, als ob hier durch frisches Wasser im Verlaufe einiger Stunden eine Art von Lockerung erfolge.

6) Der Vergleich mit Tab. I zeigt, dass von den drei gepulverten Flaschengläsern das beste und das schlechteste ebenfalls den besten und dem schlechtesten Glase der ersten Gruppe daselbst etwa gleichwerthig ist, während das mittlere unter dem Thüringer Glase D steht.

7) Temperatur. Die ersten Aufgüsse wurden grösstentheils in der zweiten Hälfte ihrer Wirkung je etwa 1 Tag auf  $10,8^\circ$ , dann  $\frac{1}{2}$  Tag wieder auf  $17,2$ , endlich im Thermostaten 1 Tag auf  $23,6^\circ$  gehalten.  $k_{18}$  wuchs hierbei im Durchschnitt stündlich um:

bei	Glas Nr. 5	Nr. 1	Gehlberg	Normalglas	Kaliglas
10,8°	0,59	0,22	0,09	0,08	0,04
17,2	1,6	0,53	0,22	0,21	0,21
23,6	4,8	1,47	0,49	0,43	0,39

Die Temperatursteigerung um je 6,4° hat hiernach die Lösungsgeschwindigkeit im Mittel je etwa 2,7mal vermehrt! Aehnlich gibt Pfeiffer für Wasser in einem Glasgefässe die Zahlen:

bei 17,0° 0,020; bei 24,5° 0,077; bei 30,8° 0,230,

die wie die obigen beiläufig in geometrischer Reihe wachsen.

Es ist eine interessante Frage, woher ein solcher beißpiellos grosser Temperatureinfluss stammt. Die in warmem Wasser ja stärkeren Strömungen können eine solche Steigerung doch nur zum kleinen Theile erklären. Dass die Löslichkeit eines einzelnen Stoffes in einem auch nur ähnlichen Maassstabe mit der Temperatur stiege, ist mir an keinem Beispiel bekannt. So wird man zu der Vermuthung geführt, dass die erhöhte Temperatur an sich die Beweglichkeit der Glastheile, die Leichtigkeit des Heraustretens der löslichen Theile vermehre; ein Punkt, der einer eingehenden Erforschung werth ist. Es würde zur Beurtheilung der Frage von Interesse sein, zu wissen, welcher Bestandtheil, ob z. B. das Alkali in seiner Lösung so stark gefördert wird.

8) Einfluss des Schüttelns. Natürlich wird die Auflösung immer durch Schütteln beschleunigt. Dieser Einfluss scheint aber bei nicht zu langen Pausen unerheblich zu sein, wenn das Glas noch nicht lange ausgelaugt ist. Bei den späteren Aufgüssen tritt er meistens stärker hervor. Nach längerer Ruhe bewirkte erneutes Schütteln dann eine im Anfang stark vergrösserte (verdoppelte bis verdreifachte) Lösungsgeschwindigkeit. Das Verhalten stimmt mit der unter 2) oben ausgesprochenen Annahme. Besonders bei schlechtem Glase erschien dieser Einfluss erheblich.

Die Curven durch Formeln auszudrücken würde keinen Zweck haben, einerseits, weil mehrere Stoffe zusammenwirken, dann aber auch, weil bei den feinen Pulvern die wirksame Oberfläche sich doch mit der Zeit ändert.

14. Abhängigkeit der Löslichkeit<sup>1)</sup> im ersten Monat von der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Wir wollen die an den Glaspulvern gemachten Beobachtungen (Tab. I, II und III) zuerst übersichtlich und vergleichbar zusammenzustellen suchen.

In Tab. I (p. 598) sind alle Gläser in ihren vier ersten Aufgüssen vergleichbar. Der erste Aufguss bestand aus der 20fachen, die folgenden je aus der 100fachen Wassermenge. Ich theile die erste Zahl durch 5 und addire dazu die drei folgenden. Die Summe heisse *K*.

In Tab. III (p. 604) finden sich ebenfalls drei Aufgüsse 100:1 von ungefähr gleicher Dauer wie die vorigen. Ich nehme die Summe der drei Schlussleitvermögen von Tab. III, das dritte um  $\frac{1}{5}$  seines Werthes vergrößert, um dem Aufguss 20:1 ungefähr Rechnung zu tragen. Die Summe ist wieder *K*.

Die Temperaturen schwanken allerdings nicht viel, da sich aber ein so überraschend grosser Temperatureinfluss herausgestellt hat, so werden die diesbezüglichen Correctionen doch merklich. Ich schätze, dass unter den vorliegenden Umständen 1° mittlere Temperaturerhöhung etwa 10 Proc. Vergrößerung der Lösung bewirkt hätte und corrigire hiernach.

Endlich dürfte es dem Zwecke am besten entsprechen, wenn man auf gleiche Volumina des Glases (d. h. auf gleiche Oberfläche des Pulvers, gleich feines Korn vorausgesetzt), anstatt wie bisher auf gleiches Gewicht bezieht.<sup>2)</sup> Ich reducire auf Glas vom spec. Gewicht 2,5, d. h. wenn eine Glassorte das spec. Gewicht *s* hat, so multiplicire ich sein *K* mit  $s/2,5$ . Bei den gewöhnlichen Gläsern macht das wenig aus.

Ich weiss natürlich, dass diese Correctionen etwas roh sind. Aber da wir nach der Natur des Verfahrens überhaupt nur auf eine Annäherung rechnen dürfen, so schadet das wenig.

1) Wenn der kurze Ausdruck Löslichkeit gebraucht wird, so ist zu beachten, dass eigentlich stehen sollte: das durch die Lösung entstehende Leitvermögen. Für die Beurtheilung der gelösten Mengen ist § 15 zuzuziehen.

2) Nur die beiden schwersten Flintgläser Nr. 7 waren bei dem Versuch in entsprechend grösseren Mengen angewandt worden.

Für die drei doppelt beobachteten Pulver Nr. 7, 11 und 12 werden aus den beiden gewonnenen *K* die Mittel genommen, von denen sich die Einzelwerthe um 19, 9 und 14 Proc. unterscheiden.

Tab. II (p. 599), welche die chemische Zusammensetzung nach Aequivalentverhältnissen ergibt, fasse ich kürzer, indem ich die verwandten Körper zusammennehme, nämlich erstens die Summe *A* der Aequivalente Alkali (*K* und *Na*), zweitens die Summe *B* der Aequivalente der anderen Metalloxyde (*Ca*, *Ba*, *Zn* bez. *Pb* und die geringen Mengen *Mg* oder *Al* oder *Mn*). Es soll dann das Verhältniss *A/B* daneben geschrieben werden. Dass diese Summen das allein maassgebende sind, will ich natürlich nicht behaupten. Um alles Einzelne zu studieren, muss man eben auf Tab. II zurückgehen. Aber bei der grossen Zahl der in den Gläsern enthaltenen Stoffe ist es schwer, über alles Einzelne ein Urtheil zu gewinnen.

Endlich folgt die Kieselsäure und wo sie vorhanden ist die Borsäure. Das nur spurenweise vorkommende Arsen ist weggelassen worden.

Die beiden Gläser ohne Kieselsäure und das Bor-Silicium-Kronglas, welches fast nur Kali, Kieselsäure und Borsäure enthält, sind ausgelassen.<sup>1)</sup>

Den Gläsern, welche kein Calcium enthalten, werde ein \* beigesetzt. Die Bleigläser will ich besonders aufführen.

(Siehe Tab. IV p. 610).

Sofort übersichtlich ist die Gruppe der Flintgläser. Die Löslichkeit steigt von dem so gut wie unlöslichen schwersten Glase, welches nahezu einfach Bleisilikat,  $\text{PbSiO}_3$ , ist, stetig mit abnehmendem Bleigehalt und dafür eintretendem Gehalt an Alkali und Kieselsäure. Warum das Bleikrystallglas eine

1) Von dem Bor-Siliciumglas sei das auffällige Resultat hervorgehoben, dass dieses Glas zu den wenig löslichen gehört ( $K = 210$ ), obwohl es neben viel Alkali nur Spuren anderer Metalle enthält. Das Borat-Flintglas im Gegentheil war das löslichste von allen, indem von dem Pulver schliesslich etwa die Hälfte in Lösung gegangen war, während es sehr wenig Alkali, viel anderes Metall, allerdings keine Kieselsäure enthält. Das Phosphatglas ohne Kieselsäure würde sich in seiner Löslichkeit der Reihe der gewöhnlichen Gläser nahe einordnen.



Tabelle IV.

Löslichkeit und Zusammensetzung der Glaspulver  
nach chemischen Aequivalentverhältnissen.

	Lös- lichkeit <i>K</i>	Alkali <i>A</i>	Andere Metalle <i>B</i>	$\frac{A}{B}$	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Nr. 19. Spec. Zink-Barium-Kr.	50	7,7	28*	0,3	66	3,3
" 20. Schwerst. Barium-Kr.	80	3,6	34*	0,1	57	5,4
" 21. Baryt-Kronglas . . . .	130	11,3	14,0*	0,8	71	3,1
" 22. Gew. Zink-Krongl. . . .	130	14,8	12,2*	1,2	72	1,4
" 4. Gute Flasche . . . . .	170	13,3	9,6	1,4	77	—
" 7. Jenaer Normalglas . . .	180	14,6	14,8	1,0	69	1,8
" 10. Englisch Kronglas . . .	200	15,2	9,7	1,6	74	1,4
" 11. Thür. Gl. A a. Gehlberg	220	14,4	9,4	1,5	76	—
" 12. Böhm. Kaliglas . . . .	230	10,3	7,9	1,3	82	—
" 13. Thür. Glas B . . . . .	230	18,4	13,4	1,4	68	—
" 14. Feil's Kronglas . . . .	310	17,7	10,4	1,7	71	0,9
" 15. Thür. Glas C . . . . .	420	18,8	8,1	2,3	73	—
" 16. " " D . . . . .	460	18,1	12,9	1,4	69	—
" 24. Engl. Kron mit Baryt	570	16,4	6,2*	2,6	75	2,4
" 1. Mittlere Flasche . . . .	640	19,8	12,5	1,6	68	—
" 17. Thür. Glas E . . . . .	860	19,8	9,2	2,2	71	—
" 18. " " F . . . . .	2200	21,4	6,2	3,4	72	—
" 5. Schlechte Flasche . . .	2300	21,6	6,3	3,4	72	—
" 25. Kali-Kronglas . . . . .	6800	24,8	13,2*	1,9	62	—
Bleigläser:						
Nr. 9. Schwerstes Flintglas .	1	0,0	49*	0,0	51	—
" 26. Sehr schweres Flint .	9	4,7	30*	0,2	65	—
" 27. Gewöhnliches Flint . .	100	8,9	20*	0,5	71	—
" 28. Englisch leicht Flint	130	9,3	14,4*	0,6	76	—
" 28. Extra leicht Flint . .	190	12,3	9,6*	1,3	78	—
" 29. Bleikrystallglas . . .	350	11,4	11,6*	1,0	77	—

schlechtere Stellung einnimmt, als das leichteste Flintglas, weiss ich nicht. Nach der chemischen Zusammensetzung könnte nur der verhältnissmässig hohe Gehalt an Kalium statt Natrium als Grund angeführt werden.

Bei den übrigen Gläsern kommen zu vielerlei Momente herein, um alles Einzelne auszuschneiden. Im allgemeinen ordnen dieselben sich einfach nach dem Gehalte an Alkali. Ob zwischen Kalium und Natrium ein Unterschied besteht, lässt sich nicht bestimmt sagen. Nach der verhältnissmässig ungünstigen Stellung des Böhmischen Kaliglasses (welche, was die wirklich gelöste Menge betrifft, eigentlich noch erheblich ungünstiger ist; vgl. § 15), dann nach dem unglaublich löslichen Kali-Kronglas, dessen Pulver zu



etwa  $\frac{1}{4}$  in Lösung geht, endlich nach dem Bleikrystallglas (vgl. oben) ist man versucht, das Kalium für den nachtheiligeren Bestandtheil zu erklären. R. Weber, sowie Mylius sind ebenfalls der Ansicht, dass Natriumgläser haltbarer seien als Kaliumgläser.

Sieht man hiervon ab und fragt nach möglichen Gründen, aus denen z. B. einzelne Gläser eine im Verhältniss zu ihrem Alkaligehalt ungünstige Stellung einnehmen, so findet man bei solchen Gläsern wiederholt einen ungewöhnlich kleinen oder grossen Gehalt an Kieselsäure (oder was dasselbe sagt, viel oder wenig Metall ausser dem Alkali), z. B. bei Nr. 20 und 25, 4 und 12. Es würde hiernach scheinen, als ob ein Gehalt an etwa 72 Aequivalenten  $\text{SiO}_2$  auf 100 Aequivalente total der günstigste wäre. Doch deuten die plötzlich auftretenden grossen Löslichkeiten bei Nr. 18 und 5, deren Alkaligehalt doch gegen die vorausgehenden nicht so plötzlich wächst, darauf hin, dass bei solchen weichen Gläsern mit viel Alkali der Kalk nicht so sehr vermindert werden sollte, die Kieselsäure also mit 72 Aequiv. zu hoch gegriffen ist. Zu beachten ist auch, dass hier in den 6 Aequivalenten der anderen Metalloxyde fast 2 Aequivalente Thonerde stecken. Man müsste, um dies alles festzustellen, natürlich an die Stelle einer solchen bunten Auswahl von Gläsern, eine systematische ad hoc zusammengesetzte Gruppe untersuchen.

Denn denkbar wären ja auch andere Einflüsse. Einer der merkwürdigsten würde darin bestehen, dass ausser der chemischen Zusammensetzung auch die Zubereitung, etwa die Temperatur und die Dauer des Zusammenschmelzens wirksam wäre. Die beiden Gläser Nr. 13 und 16 werden von der chemischen Analyse als gleich zusammengesetzt angegeben. Trotzdem findet Nr. 16 sich noch einmal so stark löslich. Zugleich unterscheidet sich das spezifische Gewicht recht merklich, indem Nr. 13 um 0,04 dichter ist.<sup>1)</sup> Man kann natürlich nach diesem einen Beispiel nichts behaupten, denn ein Zufall hätte ja die Bestimmung des Leitvermögens

1) Eine zweite Probe mit den Gläsern gab D um 70 Proc. löslicher als B. Das hygroskopische Verhalten beider Gläser (Tab. VI) zeigt ebenfalls einen Unterschied in dem oben angezeigten Sinne.

oder auch die chemische Analyse ungewöhnlich stark beeinflussen können. Aber wie gesagt, undenkbar ist die obige Erklärung nicht und specielle Versuche darüber (die mir nicht bekannt sind) würden bei der Wichtigkeit der Frage doch wohl am Platze sein.

Ueber die Einwirkung der Borsäure lässt sich aus der Zusammenstellung kaum etwas ersehen; da sie in erheblichen Mengen fast nur bei den sehr wenig löslichen Sorten vorkommt, so scheint sie unter Umständen günstig zu wirken, was bereits in der Anmerkung zu p. 609 an einem schlagenden Beispiel hervorgehoben worden ist.

#### 15. Einige Angaben über die gelösten Mengen.

Einige Lösungen habe ich, nach sorgfältigem Abgiessen, auch eingedampft; ich bedauere hinterher, dass ich dies nicht öfter gethan habe. Die gefundene, auf einige 100° erhitzte Trockensubstanz, in Milligramm/Liter ausgedrückt, ist in Tab. IV neben dem zugehörigen Leitvermögen aufgeführt.

Die Lösung des Kali-Kronglases schmeckte bitter. Alle Glaslösungen (ausgenommen diejenige des Phosphatglases), welche ich darauf untersucht habe, reagirten alkalisch, in Uebereinstimmung mit den früheren Erfahrungen Anderer. Einige Titrirungen mit Dimethylorange ergaben angenäherte Gehalte an Mg-Aequivalenten freien Alkalis im Liter, welche in die letzte Spalte geschrieben sind.

Die eingedampften Rückstände entwickelten mit Salzsäure die aus der Atmosphäre angezogene Kohlensäure, welche die gefundenen Mengen daher auch etwas zu gross ergeben hat. Nur bei dem Bor-Flintglas und dem böhmischen Kaliglas bemerkte man keine Gasentwicklung. Ganz löslich waren die sämtlichen Rückstände hinterher nicht wieder, natürlich auch nicht in Säure ausser Flusssäure.

Die Lösungen von Nr. 13 und 16 wurden aus Pulvern erhalten, die mehrere Tage in feuchter Luft gelegen hatten.

Dividirt man die im Liter gefundene Menge  $c$  durch das Leitvermögen  $k$ , so findet man für die schlechten gewöhnlichen Gläser Nr. 18 und 5 und für Kali-Kronglas  $c/k$  zwischen 0,4 und 0,5; bis zu 1 hinauf steigt der Werth für

Tabelle V.

Nr.			k	c	$\frac{c}{k}$	
5.	Schlechte Flasche	I. Lös.	1220	610 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	0,50	alkal. 9; sehr hydr.
		III. "	1960	620	0,46	etwas hygroskopisch
1.	Mittl. Flasche . .	I. "	380	240 "	0,63	alk. 3,5; sehr hydr.
4.	Gute Flasche . .	I. "	127	226 "	1,8	alk. 1,0; etwas hydr.
7.	Jenaer Normalgl.	I. "	135	100 "	0,74	alk. 1,3; etwas hydr.
		III. "	98	70 "	0,72	etwas hygroskopisch
11.	Gehlberger Glas	I. "	150	150 "	1,0	alk. 2,0; etwas hydr.
		III. "	105	84 "	0,8	ziemlich hydr.
12.	Böhm. Kaliglas .	I. "	120	260 "	2,2	alk. 1,4; etwas hydr.
		II. "	54	130 "	2,2	wenig hygroskopisch
13.	Thür. Glas B . .	I. "	106	99 "	0,8	wenig hygroskopisch
16.	" " D . .	I. "	170	120 "	0,7	sehr hygroskopisch
18.	" " F . .	III. "	530	200 "	0,4	sehr hygroskopisch
25.	Kali-Kronglas . .	I. "	6900	3100 "	0,45	zerfliesslich
		II. "	2400	900 "	0,37	desgl.
31.	Bor-Flintglas . .	I. "	1000	5900 "	5,9	wenig hygroskopisch
		II. "	420	1900 "	4,5	

die Gläser Nr. 1, 7, 13, 16 und 11. Das gute Flaschenglas gibt 1,8, böhmisches Kaliglas 2,2, Borglas sogar über 5.<sup>1)</sup>

$c/k$  würde für eine Lösung von NaOH = 0,22. von KOH = 0,28, von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  = 0,5, von  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  etwa 0,6 werden. Dass schlechte Gläser  $c/k < 0,5$  geben, deutet auf ungesättigtes Alkali; grössere Werthe mögen sich zunächst mit gelösten Salzen vertragen; solche von 1,8, 2,2 oder gar 5 zwingen zu der Annahme, dass bei dem guten Flaschenglas, dem böhmi-

1) Die beiden grössten Zahlen 5900 und 3100 mg/l für Bor-Flintglas und Kali-Kronglas beziehen sich auf feine Pulver, die 2 Tage lang mit der 20-fachen Wassermenge behandelt worden sind. Die übrigen Gläser wurden 8 Tage mit der 100-fachen Wassermenge behandelt. Unter Annahme der Proportionalität der Concentration mit dem Leitvermögen (§ 10) würde man schätzen, dass bei dem einmaligen Aufguss der 20-fachen Wassermenge, wie oben, Lösungen entstehen würden:

für schlechtes Flaschenglas	von etwa	1000 mg/l
" mittleres	" "	500 "
" Gehlberger Glas	" "	300 "
" Jenaer Glas	" "	200 "
" Böhmisches Kaliglas	" "	800 "

Die gesammten gelösten Mengen würden während des halbjährigen Auslaugens der Pulver (§ 10) in obiger Reihenfolge betragen haben etwa  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{12}$  der gesammten Menge. Von Kali-Kronglas etwa reichlich  $\frac{1}{4}$ , von Bor-Flintglas reichlich  $\frac{1}{4}$ . Die Zahlen sind natürlich nur Annäherungen.

schen Kaliglas und dem Borglas Theile hinzutreten, welche zum Leitvermögen nicht viel beitragen. Dies kann bei dem Kaliglas, welches eine enorme Menge von Kieselsäure enthält, kaum etwas anderes sein als ein Ueberschuss der letzteren<sup>1)</sup> und ebenso von Borsäure bei dem Borglas. Dass freie Borsäure schlecht leitet, weiss man.<sup>2)</sup>

In dem Gelösten liess der Spectralapparat ausser einer grossen Menge Natrium in den meisten Gläsern, bez. Kalium in Nr. 25, 12 und auch in Nr. 11, endlich Bor in Nr. 31, kaum etwas erkennen. Hatte man nach längerem Glühen in der Reductionsflamme mit Salzsäure befeuchtet, so blitzten wohl die Calciumlinien einen Augenblick auf.

Temperatureinfluss auf das Leitvermögen. Aus dem Temperaturcoefficienten lässt sich für die Beschaffenheit des gelösten Körpers einiges entnehmen. In Alkalilösungen nämlich beträgt derselbe um  $18^{\circ}$  0,019 bis 0,020, in Salzlösungen hat er etwa um 0,006 grössere Werthe.<sup>3)</sup> Nun fand man denselben für die Lösungen der schlechten Gläser Nr. 5, 18, 25 in der That kleiner, als für die besseren Gläser Nr. 7, 10 und 13, wodurch also der Schluss bestätigt wird, dass bei jenen relativ mehr freies Alkali in Lösung ist.

In einzelnen Fällen fand ich so hohe Temperaturcoefficienten, wie sie sonst überhaupt nicht für verdünnte Lösungen bekannt sind, nämlich bis fast 0,030. Ich habe dann verdünnte Lösungen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  untersucht, welches mit  $\text{SiO}_2$  übersättigt war, und Zahlen von ähnlich grossem Betrage gefunden. Auf diesen, an sich interessanten Gegenstand werde ich später zurückkommen, sowie auf andere Punkte dieses Paragraphen, dessen Zahlenwerthe einer wiederholten Feststellung unterworfen werden müssen.

Einfluss von Kohlensäure. Das Leitvermögen alkalischer Lösungen muss durch Einführung von ein wenig Kohlensäure verkleinert werden. Man fand letzteren Einfluss fast durchgängig, z. B. bei dem schlechten Glas Nr. 5

1) [Mylius u. Förster, auch Pfeiffer nehmen hauptsächlich Alkali in Lösung an. Anm. bei der Correctur.]

2) O. Bock, Wied. Ann. 30. p. 638. 1887.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 193. 1879.

bis zu 50 Proc. gehend, bei Gehlberger Glas zu 30 Proc., Normalglas zu 13 Proc., während das böhmische Kaliglas keine Verminderung zeigte. Dies deutet wieder darauf hin, dass man es bei letzterem Glas mit einer für Gläser ungewöhnlichen Zusammensetzung der Lösung zu thun hat.

#### 16. Das Leitvermögen der Lösungen von kieselsaurem Natrium.

Da man das Leitvermögen von gelösten Silikaten nicht kennt, so habe ich wenigstens eine angenäherte Bestimmung für verdünnte Lösungen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ausgeführt. Unter der Annahme, dass das von Trommsdorff bezogene krystallisirte Präparat (welches sich klar in Wasser löste) die Formel  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  hat, wie eine Wasserbestimmung des Präparates nahezu ergab, fand man für Lösungen vom Procentgehalt  $p$  bez. der Molecülzahl von  $m$  Grammäquivalenten/Liter das Leitvermögen bei  $18^\circ$   $k_{18} \cdot 10^8$  (nicht  $10^{10}$ , so wie sonst in diesem Aufsätze):

$p$	$m$	$10^8 \cdot k_{18}$	$10^8 \cdot k/m$
0,00061	0,0001	0,114	114
0,0061	0,001	1,33	133
0,061	0,01	122	122
0,61	0,1	106	106
0,52	0,25	235	94

Der Körper scheint also etwas besser zu leiten als verwandte Salze.<sup>1)</sup> Die anfängliche Depression von  $k/m$  theilt er mit sonstigen alkalisch reagirenden Salzen. Auch der Temperaturcoefficient der Lösung  $m = 0,25$  stimmte mit der für die Salze gewöhnlichen Grösse überein.

#### 17. Haltbarkeit der Gläser an der Luft.

In den  $1\frac{1}{2}$  Jahren, in welchen ich die Gläser beobachten konnte, haben sich die Oberflächen geändert: an den schwersten Flintgläsern und dem Borat-Flintglas durch einen schwachen farbigen Anflug, an dem schwersten Barium-Kronglas durch starke Schuppenbildung, was beides mit der Löslichkeit wohl keinen Zusammenhang hat. Von den anderen

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 196. 1886.

Gläsern sind es nur die beiden löslichsten, welche Spuren atmosphärischer Einflüsse zeigen: das Kalikronglas ist rau und dadurch fast undurchsichtig geworden, die schlechteste Glasröhre (Nr. 18) lässt im Inneren kleine Tröpfchen erkennen.

Die Haltbarkeit an der Luft ist also ein Kriterium, welches nur gegen eine ganz ungewöhnlich grosse Löslichkeit gebraucht werden kann.

#### 18. Hygroskopisches Verhalten feiner Glaspulver.

Etwa 1 g frisch zerriebenen Pulvers wurde gewogen, dann in Zimmerluft, unter einer Glocke neben Wasser oder auch wieder im Exsiccator neben gebranntem Kalk aufbewahrt und wieder gewogen. Die von dem ursprünglichen Gewicht an aufgenommene Wassermenge, in Procenten des ersteren, betrug:

Tabelle VI. Hygroskopisches Verhalten und Löslichkeit von Pulvern.

Glaspulver Nr.	12	11	7	13	15	16	1	17	18	5	25
	Böhm. Kaliglas	Thüringer Glas A	Jenauer Normalgl.	Thüringer Glas B	Thüringer Glas C	Thüringer Glas D	Mittlere Fl.	Thüringer Glas E	Thüringer Glas F	Schlechte Fl.	Kali- Kronglas
1 Tag Zimmerluft	+0,1%	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,6
2 T. in feucht. Luft	+2 „	2	2	4	5	5	5	7	9	10	18
$\frac{1}{2}$ T. wied. Zimmerl.	+0,2 „	0,2	0,2	0,4	0,9	0,6	1,3	0,8	1,6	1	2
Lösung (Tab. IV)	230	220	180	230	420	460	640	860	2200	2300	6800

Die ersten drei Gläser wurden gleichzeitig behandelt, ebenso die 5 letzten. Die Zimmerluft war etwa zu  $\frac{3}{5}$  gesättigt.

Die Oberfläche von 1 g Glaspulver von der Ordnung 1 qm angenommen (p. 590), bedeutet 1 Proc. Wasseraufnahme eine Wasserhaut von 0,001 mg/cm<sup>2</sup>. Hiernach sind die Zahlen von derselben Ordnung, wie die von Warburg und Ihmori<sup>1)</sup> gefundenen.

Die genannten Verfasser schliessen gewiss mit Recht, dass lösliche Theile des Glases die Ursache der Wasseranziehung bilden. Hiernach wird die Löslichkeit mit dem hygroskopischen Verhalten einen Zusammenhang haben müssen. In der That, die Gläser, welche das kleinste Leitver-

1) Warburg u. Ihmori, L. c. p. 493.

mögen ihrer Lösungen gaben, sind Nr. 7, 11, 12, 13, 17, 18 sind die schlechtesten Glasröhren, Nr. 5 ist das schlechteste Flaschenglas, Nr. 25 das enorm lösliche Kalikronglas.

Man wird also die muthmaassliche *Löslichkeit eines Glases* genähert dadurch schätzen können, dass man dasselbe *fein zerreibt* und einige Zeit *neben Wasser unter eine Glocke* stellt.

Liess man schlechte Glaspulver noch längere Zeit an der Luft stehen, so nahm das Gewicht weiter zu, z. B. bei Nr. 18 in 6 Tagen bis 0,7 Proc., bei Nr. 25 bis 1,3 Proc., in 12 Tagen bis 2 Proc. Der Exsiccator mit gebranntem Kalk beseitigte dieses Wasser nachher nur zum kleinen Theile. Bei halbstündiger Erwärmung auf etwa 150° aber stellte sich beinahe das anfängliche Gewicht wieder her. Das schlechte Glas F nahm in 8 Tagen unter der Glocke mit Wasser um 33 Proc. zu und hatte nach 3 Tagen an der Luft noch 1½ Proc.

#### 18. Die Salzsäureprobe von R. Weber.<sup>1)</sup>

Dieses einfache Verfahren beurtheilt die Gläser nach der Stärke des Beschlages, welchen dieselben nach 24 stündigem Aufenthalt in einer Salzsäureatmosphäre aufweisen.

An den Gläsern, welche in Gestalt von Röhren vorlagen, fand sich bei dieser Behandlung ohne Ausnahme ein Beschlag. Derselbe steigerte sich in der Reihenfolge:

Nr. 7 und 11, Jenenser Normalglas und Gehlberger Glas, kaum merkliche Trübung;

Nr. 12, Böhm. Kaliglas, ein wenig stärker;

Nr. 15 und 13, Thüringer Glas C und B unverkennbar;

Nr. 16 und 17, Thüringer Glas D und E sofort augenfällig;

Nr. 18, schlechtes Glas F, ganz trüb geworden.

An Nr. 10 und 14, den beiden Krongläsern, die in dicken Stücken mit kleinen polirten Flächen vorlagen, war schwierig zu beobachten, Nr. 14 schien etwas angelaufen zu sein.

Glasstücke der Flasche von mittlerem Glase Nr. 1 waren sehr wenig, solche der schlechten kleinen Flaschen Nr. 5 dagegen sehr stark beschlagen. Beide Flaschen waren lange gewässert.

1) R. Weber, Wied. Ann. 6. p. 435. 1879; schon früher Dingl. J. 171. p. 129. 1863.



(Einen kräftigen, von den anderen durch bläuliche Farbe unterschiedenen Beschlag zeigte auch das Bleikrystallglas.)

Auch die Weber'sche Probe gibt also wie die Eosinprobe von Mylius und das hygroskopische Verhalten einen ungefähren Maassstab für die Löslichkeit, denn die letztere wächst ziemlich in derselben Folge wie die Stärke des Beschlages.

#### 19. Glassorten für Libellen.

Die Libellenfrage, die ja theilweise den Anstoss zu der neuerlichen Aufmerksamkeit auf die Glassorten gegeben hat, lässt sich natürlich nicht allein nach der Löslichkeit des Glases beurtheilen. Gerade diejenigen Gläser, welche das Wasser am wenigsten verändern, die schweren Flintgläser, erzeugten einen rauhen Absatz an den Flaschenwänden.

Gar keine Veranlassung scheint für die häufige Verwendung des Bleikrystallglases vorzuliegen. Dasselbe ist nicht unerheblich dauernd löslich und weist sowohl bei der Mylius'schen Eosinprobe, wie bei der Weber'schen Salzsäureprobe besonders starke Veränderungen der Oberfläche auf.

Hr. Mylius meint, im Anschluss an Hrn. Rieth, dass das böhmische Kaliglas die beste Aussicht gebe. Da, wie der Erstere gezeigt hat, für die Aether-Libellen sehr verwickelte Umstände zusammenwirken können, so wird natürlich eine Entscheidung nur in directen Versuchen gefunden werden können. Nach der Löslichkeit im Wasser allein zu urtheilen, sehe ich keinen Grund, aus welchem nicht das Jenaer Normalglas oder gute Thüringer Gläser eine mindestens ebenso gute Aussicht bieten sollten. Ich würde die vorbereiteten Röhren eine längere Zeit hindurch kalt oder vielleicht besser noch mässig warm in destillirtem, öfters erneuerten Wasser auswässern, vor der Füllung ev. nachpoliren und noch einmal vielleicht einen Tag lang kalt wässern.

Auch die stark zinkhaltigen Krongläser Nr. 19 und 22 würden vielleicht eine Probe verdienen.

#### 20. Rückblick.

Es wird zweckmässig sein, von den Eigenschaften der Gläser noch eine, von den vielen Zahlen befreite, übersicht-

liche Zusammenstellung zu geben. Ich will dabei nach den gefundenen Leitvermögen der Lösungen und nach Tab. IV die gelösten Mengen des Glases schätzen, wobei die Zahlen freilich theilweise nur als Annäherungen anzusehen sind.

Wasser von Zimmertemperatur ( $18^{\circ}$ ) löst von einer noch ungebrauchten Glasfläche, wenn auf 1 qcm etwa 1 ccm Wasser kommt, zuerst rasch, allmählich langsamer, Mengen, die bei mittlerem Thüringer Glase in den ersten Tagen auf etwa täglich  $\frac{1}{6000}$ , nach einigen Monaten auf  $\frac{1}{15\,000}$  mg gelöster Substanz von jedem Quadratcentimeter Oberfläche zu veranschlagen sind. In 100 Tagen wurde zusammen gegen 0,01 mg/qcm gelöst. Heisses Wasser ( $80^{\circ}$ ) löste in 20 Stunden bereits etwa den sechsfachen Betrag dieser Gesamtmenge; zwei Drittel hiervon schon in den ersten 7 Stunden.

Für schlechte Flaschen mögen sich diese Mengen fast verzehnfachen, sodass nach längerem Stehen unter obigen Verhältnissen etwa 100 mg/liter gelöst sein mögen. Nach 20 stündiger Erwärmung entstand eine Lösung von etwa 500 mg Glassubstanz im Liter.

Es gibt aber auch Glasflaschen, von denen nur etwa  $\frac{1}{100\,000}$  mg/qcm täglich gelöst wird.

Verbessert werden Gläser, wie zu erwarten und wie aus dem früheren folgt, schon durch den längeren Gebrauch mit kaltem Wasser, viel wirksamer aber in höherer Temperatur. Nach 20 stündigem Digeriren mit Wasser von  $80^{\circ}$  erschien die mittlere Glassorte etwa fünfmal weniger löslich. Zeitweilige Erneuerung des Wassers ist hierbei anzurathen.

Behandlung mit Säuren führte ähnliche bessere Beschaffenheit herbei, schien aber keinen Vorzug vor der Behandlung mit heissem Wasser zu bieten.

Die schlechten Gläser liessen sich durch diese Mittel nur sehr unvollkommen verbessern.

Zwischen geblasenen und angeätzten Glasflächen wurde an zwei Beispielen kein wesentlicher Unterschied gefunden.

Fein pulverisirtes Glas gibt theilweise grosse Mengen in Lösung. Mit der 20 fachen Wassermenge 1—2 Tage kalt behandelt lieferte Flaschenglas mittlerer Güte Lösungen von 500, schlechtes solche von 1000 mg/liter. Bei den besten derartigen Gläsern geht die Zahl bis 200 hinunter. Noch

etwas weiter bei einigen kalkfreien Glassorten zu optischen Zwecken, während von diesen umgekehrt Kali-Kronglas auf 3000, Bor-Flintglas sogar auf 6000 mg/l stieg. Von schweren Bleisilikat-Flintgläsern löst sich dauernd nur sehr wenig; offenbar gingen aber (vielleicht durch eine Spur Kohlensäure im Wasser vermittelt) Theile in Lösung, die sich bald wieder ausschieden.

Besonders im Anfang findet ein kräftiger Angriff auf die frisch zerriebenen Glaspulver statt. In der ersten Minute löste sich über die Hälfte, in den ersten 2 Tagen durchschnittlich etwa das Doppelte der Lösungsmenge von der ersten Stunde. Je weniger löslich das Glas, desto relativ rascher nimmt im allgemeinen die Löslichkeit mit der Zeit ab. Bei den besten Gläsern, wie Jenaer Normalglas, oder Gehlberger Glas hatte die Auflösung schon nach einem Tage einen recht langsamen Gang angenommen.

Erneuerung des Wassers gibt zunächst immer Veranlassung zu verstärkter Auflösung. Bald aber stellt sich ungefähr der frühere verlangsamte Gang wieder her. Normalglas und Gehlberger Glaspulver mit der 100fachen Wassermenge gaben in der ersten Minute etwa 40, in der ersten Stunde 60, im ersten Tage 90 mg/l, ersteres Pulver etwas weniger, letzteres etwas mehr. Nach einem Monat betrug der Zuwachs täglich nur gegen 2 mg/l. Für böhmisches Kaliglas trat eine derartige Verlangsamung nicht so bald ein.

Die in  $\frac{1}{2}$  Jahr von der öfter erneuerten 100fachen Wassermenge gelösten Glasmengen betrugen bei den Flaschenglaspulvern zwischen  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{6}$  der ganzen Menge des Glases, bei Kali-Kronglas etwa  $\frac{1}{4}$ , bei kieselsäurefreiem Borflintglas über die Hälfte.

Vermuthlich setzen die gelösten Theile sich zusammen aus Stoffen, die an sich schwer löslich sind, und aus solchen, die an sich leicht löslich, aus dem Glase nur langsam herausreten.

Auch nach halbjährigem Auslaugen ist die Löslichkeit bei allen Glaspulvern noch nicht beseitigt, bei den schlechteren ist sie grossentheils noch recht erheblich.

Das Gelöst gewesene, eingedampft, war nachher nur zum

Theil leicht löslich. Auch in Säure ausser Flusssäure löste es sich nur theilweise.

Temperatursteigerung beeinflusst die Lösungsgeschwindigkeit beisspiellos stark. 10° Erwärmung machte sie im Durchschnitt etwa viermal grösser.

Die Löslichkeit der Glassorten in heissem Wasser ist im allgemeinen um so grösser, je grösser sie in kaltem Wasser ist. Beide Grössen sind aber keineswegs immer einander proportional.

Kieselsaures Natrium hat in verdünnter wässriger Lösung ein Leitvermögen, welches demjenigen der anderen Natriumsalze nahe kommt, aber etwas grösser ist.

Die Haltbarkeit an der Luft während mässiger Zeiträume ist nur bei schlechten Glassorten als Kriterium der Löslichkeit zu benutzen. Durch die Berührung mit Wasser änderte sich das Aussehen auch stark löslicher Glasflächen nicht.

Das hygroskopische Verhalten von gepulvertem Glase in feuchter Luft dagegen lässt die Löslichkeit einigermaassen schätzen.

Die Salzsäureprobe von R. Weber und die Eosinprobe von Mylius geben für die gewöhnlichen Gläser ebenfalls die grössere oder geringere Löslichkeit zu erkennen.

Die wässerigen Glaslösungen reagierten, wie bekannt, meistens alkalisch. Oft, aber nicht immer, ist der Alkaligehalt als ein Maass für die gelöste Menge zu benutzen. Dasselbe gilt vom electrischen Leitvermögen. Gläser mit viel  $\text{SiO}_2$  weichen stark ab. Spectralanalytisch liess sich im Gelösten fast nur Kalium und Natrium bezw. Bor erkennen, Calcium nur spurenweise. Kieselsäure ist natürlich zugegen, unter Umständen, wie bei dem böhmischen Kaliglas, wahrscheinlich in sehr grosser Menge.

Die Löslichkeit der Gläser wächst mit dem Gehalte an Alkali, wie sich am glattesten an einer Gruppe von Flintgläsern zeigte. Vermuthlich wirkt Kalium nachtheiliger als Natrium. Zu wenig, aber auch zu viel Kieselsäure scheint die Löslichkeit zu befördern. Es scheint, dass ein Gehalt von etwa 72 Aequivalenten  $\text{SiO}_2$  auf 100 Aequiv. der ganzen Menge, der auch praktisch in den Gläsern den Durchschnitt

bildet (also bei Kalkgläsern z. B. 72 Aequiv.  $\text{SiO}_2$  auf 28 Aequiv.  $\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$ ) am günstigsten wirkt, bei sehr alkalireichen Gläsern wahrscheinlich etwas weniger  $\text{SiO}_2$  (d. h. mehr  $\text{CaO}$ ).

Gläser aus Kieselsäure und Borsäure und Alkali ohne Kalk oder einen ähnlichen bindenden Körper können eine geringe Löslichkeit zeigen. Borglas ohne Kieselsäure war enorm löslich.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass bei chemisch gleich zusammengesetzten Gläsern die Zubereitung an sich einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben kann. Wenigstens ist dieser Punkt ins Auge zu fassen.

Strassburg, Physikal. Inst., September 1891.

---

[Anm. bei der Correctur: Die neuesten Resultate von Mylius und Förster, sowie von E. Pfeiffer auf diesem Gebiet habe ich erst nach Absendung des Manuscriptes kennen gelernt und daher nur in einigen nachträglichen Citaten berücksichtigen können.]

## II. Ueber Saitenschwingungen; von O. Krigar-Menzel und A. Raps.

(Aus den Sitzungsber. der Königl. Preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin.  
Physikal.-Mathem. Cl., vom 25. Juni 1891; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. V Fig. 2.)

### I. Gestrichene Saiten.

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über die Bewegungsform gestrichener Saiten rühren von v. Helmholtz<sup>1)</sup> her, welcher das Vibrationsmikroskop zu seinen Beobachtungen benutzte. Er gelangte dadurch zur Kenntniss der Schwingungscurven, als deren Typus er die aus zwei geradlinigen Strecken zusammengesetzten Zickzackfiguren erkannte, welche mitunter durch Kräuselungen oder kleinere Zacken modificirt sind.<sup>2)</sup> Er gab eine analytische Darstellung der Saitenbewegung, die für den Fall, dass die Saite entweder nahe ihrem Ende oder genau im ersten Knoten eines Partialtones gestrichen wird, den Thatsachen vollkommen entspricht.

Später versuchte Clm. Neumann<sup>3)</sup> eine graphische und mehrere subjective optische Methoden. Endlich hat einer von uns<sup>3)</sup> die v. Helmholtz'schen Beobachtungen mit dem Vibrationsmikroskop fortgesetzt und viele der in der folgenden Arbeit objectiv festgestellten Figuren beobachtet und nachgezeichnet. Da die Arbeit nur als Dissertation gedruckt, also unzugänglich ist, soll auf dieselbe in Folgendem kein Bezug genommen werden.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode, Saitenschwingungen aufzuzeichnen, ist eine photographische. Das Wesentlichste derselben, die Erzeugung eines scharf begrenzten, sehr stark beleuchteten Punktes der Saite ohne

1) v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Braunschweig 1862. 4. Aufl. 1877. p. 137. Beilage VI.

2) C. Neumann, Wien. Ber. 61. II. p. 89. 1870.

3) O. Krigar-Menzel, Ueber die Bewegungen gestrichener Saiten. Inaug.-Diss. Berlin 1888, bei M. Niethe.

jede Belastung derselben wurde bei Gelegenheit eines Versuches mit Hrn. Prof. Kundt aufgefunden.

Spannt man nämlich quer vor einem von hinten stark erleuchteten Spalt<sup>1)</sup> eine Saite aus und entwirft hiervon ein objectives Bild, so erscheint mitten im Spalt ein dunkler Punkt, welcher bei einer Erregung der Saite auf und abschwingt. Wird nun dieses Spaltbild auf eine, mit photographischem Papier überzogene, gleichförmig schnell umlaufende Trommel geworfen, so entsteht nach der Entwicklung eine Curve (weiss auf schwarzem Grunde), welche die Excursionen eines Saitenpunktes als Function der Zeit darstellt.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Der Lichtbogen einer electrischen Lampe (von 22 Ampère) befindet sich im Brennpunkte eines Linsensystems, durch welches ein mikrometrisch verstellbarer Spalt beleuchtet wird. Von diesem entwirft eine zweite Linse (welche noch auf Vorschlag des Hrn. Hartmann angebracht wurde) ein reelles Bild in der Ebene, in welcher die Saite schwingt. Diese Anordnung wirkt ebenso, als ob die Saite sich genau in der Ebene des Spaltes bewege, wodurch ungleich schärfere Bilder entstehen, als wenn ohne Anwendung der zweiten Linse ein directes Bild des Spaltes mit der davor ausgespannten Saite auf dem photographischen Papiere erzeugt würde. Ausserdem kann man hierdurch die Grösse des kleinen Spaltbildes bequem verändern und eine grosse Lichtmenge in demselben vereinigen. Die electrische Lampe ist durch eine Wand von dem Raume, in welchem die photographische Aufnahme erfolgen soll, gänzlich abgeschnitten. Nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Versuche wird eine Klappe geöffnet und das reelle Spaltbild auf der Saite entworfen. Dieses Bild wird nun schliesslich durch eine dritte Linsencombination auf eine durch ein Uhrwerk in Rotation versetzte Trommel projicirt. Die Trommel selbst ist zum Schutze gegen fremdes Licht ganz von einem Gehäuse umgeben, durch dessen hintere Thüre sie eingesetzt, bez. entfernt werden kann. In die der

1) In anderen Anordnungen wurden Spalte und Spaltbilder auch schon angewandt von L. Hermann, Pflüger's Arch. f. Physiol. 45. p. 582, v. Kries, du Bois Arch. f. Physiol. 1887. p. 254, und E. Bazzi, Cim. (3) 22. p. 155. 1887.



Saite zugekehrte Wand des Gehäuses ist ein Loch eingeschnitten, welches gewöhnlich durch einen electrischen Momentverschluss geschlossen ist. Durch einen Druck auf einen Taster, welcher bequem zur Hand liegt, wird der Verschluss ausgelöst und die Oeffnung des Momentverschlusses schnellst an derjenigen in der vorderen Kastenwand vorbei und lässt so eine kurze Belichtung der Trommel zu. Die Belichtungszeit kann durch Veränderung der Oeffnung im Momentverschluss beliebig variirt werden, sodass die Trommel gerade während einer Umdrehung Licht erhält. Dicht vor der Trommel war eine Blende angebracht, welche das auf die Trommel geworfene Spaltbild noch eben durchliess. Hierdurch wird störendes Nebenlicht möglichst ausgeschlossen. Eine grosse, gleichförmige Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel wurde dadurch erzielt, dass als Windflügel des Uhrwerks ein kleines Papprädchen verwandt wurde. Dieses erzeugte bald nach der Auslösung des Uhrwerks einen deutlich wahrnehmbaren hohen Ton. Sobald dieser Ton eine constante Höhe angenommen hatte, wurde die Aufnahme gemacht und eine gleichförmige Umdrehungsgeschwindigkeit während der Belichtung erzielt.

Als photographisches Papier wurde das Bromsilber-Gelatine-Papier von Dr. Stolze verwendet, welches eine erstaunliche Empfindlichkeit besitzt. Entwickelt wurde dasselbe mittelst Hydrochinonlösung. Der ganze optische Apparat wurde sorgfältig centrirt und für eine gleichmässige Beleuchtung des Spaltes durch Heben und Senken der electrischen Lampe Sorge getragen. Eine auf der Platte des Momentverschlusses angebrachte Marke gestattete jederzeit die richtige Lage des Spaltbildes zu erkennen. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Schärfe des Bildes auf der Trommel geprüft. Zu diesem Zwecke wurde nach Entfernung der Trommel die matte Seite eines gefärbten Glasplättchens genau an die Stelle gebracht, welche das Bild auf der Trommel einnehmen sollte. Auf dieses Glasplättchen wurde dann das Bild des Saitenpunktes scharf eingestellt. Nach jeder Aufnahme wurde die Trommel um ein bestimmtes Stück gehoben und so auf einem Streifen photographischen Papiers etwa 6—8 Aufnahmen gemacht.

Als Saiten wurden zur Erreichung möglichst scharf gezeichneter Figuren sehr dünne Stahldrähte (etwa 0,1 mm Durchmesser) verwandt, welche in einem soliden Holzhalter abstimmbar ausgespannt wurden. Die Länge der Saite war 0,50, bez. 0,30 m. Dicke Saiten und solche aus anderem Material ergeben fast dieselben Resultate. Die Spaltbreite wurde meist gleich der Saitendicke genommen. Selbstverständlich kann jeder Saitenpunkt sowohl beobachtet wie angestrichen werden. Als besonderer Vorzug dieser Methode anderen gegenüber könnte, abgesehen von ihrer Objectivität, noch der Umstand erwähnt werden, dass sie auch unregelmässige Zustände z. B. bei gezupften und geschlagenen Saiten mit gleicher Schärfe wie die regelmässigen, der Beobachtung zugänglich macht; auch ist die Tonhöhe der Saite gleichgültig.

Zur leichteren Auffindung bestimmter Saitenpunkte war unter der Saite ein Maassstab angebracht, welcher die einfachsten rationalen Theilpunkte angab; ausserdem wurden die Beobachtungspunkte für die meisten zu Messungen verwendeten Figuren mit einem Meterstabe bis auf 0,001 der Saitenlänge genau bestimmt.

Für das richtige Treffen der gewünschten Streichstelle stellt sich nach einiger Uebung als bester Führer das Ohr heraus, denn der Klang der Saite ist sehr verschieden und durchaus charakteristisch an verschiedenen Streichstellen. Die Messungen an den einfachsten, der analytischen Zerlegung zugänglichen Figuren wurde mittelst einer Bamberg'schen Theilmaschine ausgeführt.

Bevor wir zur Betrachtung der von uns photographirten Schwingungscurven und der daraus folgenden Form der Bewegung gestrichener Saiten übergehen, wollen wir eine allgemeine zusammenfassende Uebersicht über die Art der möglichen Saitenbewegungen geben und dabei einige Bezeichnungen festsetzen, die uns nachher von Nutzen sein werden.

Jede aufgespannte Saite schwingt unter dem Einfluss einer Dämpfung, die zum allergrössten Theile davon herrührt, dass ihre Endpunkte nicht absolut fest liegen, sondern beim Schwingen deren Lager und die weiter damit zusammenhängenden Körper von verhältnissmässig sehr grosser

Oberfläche mit in Bewegung setzen, wodurch dann erst eine ausgiebige Ableitung der Bewegung in die Luft als Schall entsteht. Soll daher eine gespannte Saite einen stationären Schwingungszustand behalten, wie ihn die gestrichenen Saiten thatsächlich zeigen, so muss das Verlorene durch die Arbeitsleistung einer äusseren Kraft ersetzt werden, und zwar ist dazu nur eine der Saitenbewegung isochrone periodische Kraft befähigt. Einer solchen muss die Wirkung des streichenden Bogens gleich sein. Die Theorie lehrt nun, dass die Eigentöne einer in der beschriebenen Weise gedämpften Saite nicht genau die Reihe der harmonischen Töne darstellen, sondern von denselben abweichen um Grössen, die um so mehr verschwinden, je fester die Enden sind. Bei den Violinsaiten und anderen auf standhaften, festgearbeiteten Haltern ausgespannten Saiten ist dieser Grenzfall soweit erreicht, dass das Ohr den Klang einer gezupften oder geschlagenen Saite — Fälle von frei verlaufenden Schwingungen, bei denen sicher nur die Eigentöne der Saite erklingen — als einen reinen, d. h. aus der Reihe der harmonischen Overtöne zusammengesetzten empfindet. Eine Bestätigung der theoretisch geforderten Abweichung scheinen indessen die Schwingungsfiguren gezupfter Saiten, deren Studium nächstens von uns angegriffen werden soll, zu liefern. Diese Figuren sind nämlich nicht genau periodisch, sondern zeigen von Welle zu Welle langsam fortschreitende Veränderungen, was darauf hindeutet, dass die Bewegung zusammensetzenden Partialschwingungen nicht genau harmonisch sind. Die Bewegung der gestrichenen Saiten hingegen ist thatsächlich genau periodisch, kann daher nicht aus den freien Eigenschwingungen zusammengesetzt sein. Es genügt aber bekanntlich zur Erzeugung einer starken erzwungenen Schwingung, dass deren Periode einer natürlichen Periode sehr nahe kommt, und einen solchen Fall haben wir hier vor uns.

Es gestattet diese vollkommene Periodicität eine grosse Vereinfachung in der Betrachtung der Bewegung. Denn sobald wir nicht den Verbleib der Energie verfolgen, können wir von der Dämpfung ganz absehen und die gewöhnliche Theorie der Schwingungen von Saiten mit festen Enden anwenden. Die Wirkung des Bogens ist alsdann eine derartige,

dass der angestrichene Saitenpunkt zu einer vorgeschriebenen Bewegung gezwungen ist, deren Periode gleich der der natürlichen Saitenschwingung ist.

Die allgemeinste mögliche Saitenbewegung ist dargestellt durch die Gleichung:

$$(1) \quad y = \sum_{a=1}^{\infty} \mathcal{A}_a \sin a \pi \frac{x}{l} \cdot \sin a n (t - \tau_a).$$

Hier bedeutet  $l$  die Länge der Saite,  $x$  den Abstand eines beobachteten Saitenpunktes vom Ende der Saite,  $y$  seine Entfernung aus der Ruhelage zur Zeit  $t$ ,  $n$  ist die Zahl der in  $2\pi$  Secunden ausgeführten Grundtonschwingungen und  $\mathcal{A}_a$  und  $\tau_a$  sind zwei Reihen von Constanten.

Die photographirten Schwingungscurven geben für einen bestimmten Saitenpunkt  $x$  eine graphische Darstellung für  $y$  als periodische Function von  $t$ , deren Periode  $T$  gleich  $2\pi/n$  zu setzen ist, um den willkürlichen, von der Drehungsgeschwindigkeit der Trommel abhängigen Abscissen-Maassstab der Figuren auf das allgemeine Zeitmaass zu reduciren. Diese periodischen Functionen von  $t$  lassen sich stets als Fourier'sche Reihen darstellen in der Form:

$$(2) \quad y = \sum_{a=1}^{\infty} A_a \cdot \sin a n (t - \tau_a).$$

Die Coëfficienten  $A_a$  und Phasenconstanten  $\tau_a$  lassen sich — wenigstens in der Idee — stets aus der geometrischen Gestalt der Figuren berechnen, sind also als bekannte Grössen anzusehen, und auf diese Weise gibt die Entwicklung einer einzigen Schwingungsfigur nach Gleichung (2) der allgemeinen Form (1) einen bestimmten Inhalt; die Relation zur Bestimmung der  $\mathcal{A}_a$  ergibt sich durch Vergleich von (1) und (2) folgendermaassen:

$$(3) \quad A_a = \mathcal{A}_a \cdot \sin a \pi \frac{x}{l}.$$

Die Grösse  $A_a$  misst die Amplitude, mit der die  $a$ te Partialschwingung den Punkt  $x$  erregt, ihre Grösse wird von der Lage des beobachteten Punktes abhängen, daher kein Maass für die Stärke der Partialschwingung sein. Ein solches haben wir erst in  $\mathcal{A}_a$ ; wir wollen daher diese Grösse die Hauptamplitude der  $a$ ten Partialschwingung nennen. Wir

könnten dieselbe als absolute Grösse betrachten, so lange wir die Phasenconstante zur Verfügung haben und einen Zeichenwechsel leicht durch einen Zuschlag von  $\pm \pi$  zum Argument des Sinus herstellen können. Der allergrösste Theil der gut gerathenen Figuren ist aber derart, dass bei passend gewähltem Anfangspunkt der Zeit sämtliche  $\tau_a$  verschwinden, nur sind wir dann genöthigt zur Herstellung des richtigen Vorzeichens der einzelnen Glieder der Summe die  $\mathfrak{A}_a$  als algebraische Grössen aufzufassen. Die Hauptamplitude des Grundtones, also  $\mathfrak{A}_1$ , setzen wir ein für alle Mal positiv an. Dadurch wird der Anfangspunkt der Zeit in denjenigen Augenblick gelegt, in welchem die erste Partialschwingung, allein wirksam gedacht, sämtliche Saitenpunkte nach der Seite der positiven  $y$  hin durch die Ruhelage führt. Zu demselben Zeitpunkt wird auch durch jede andere, einzeln wirkende Partialschwingung die ganze Saite durch die Ruhelage geführt, denn wenn  $\sin nt = 0$  ist, so ist auch  $\sin ant = 0$ . Also wird auch bei der gleichzeitigen Wirkung aller Partialschwingungen die Saite zu diesem Zeitpunkt durch die Nulllage gehen. Durch diese Festsetzung des Vorzeichens von  $\mathfrak{A}_1$  sind die Vorzeichen aller Hauptamplituden bestimmt. Nämlich  $\mathfrak{A}_a$  ist positiv, wenn die  $a$ te Partialschwingung zur Zeit  $t=0$  die Punkte der ersten dritten u. s. w. Partialstrecke in positiver Richtung durch die Ruhelage führt; im entgegengesetzten Falle ist  $\mathfrak{A}_a$  negativ. Man kann den Schwingungsfiguren leicht ansehen, ob sie zu den soeben charakterisirten Bewegungen gehören, bei denen alle  $\tau_a = 0$  sind, deren Darstellung also die Form hat:

$$(1_a) \quad y = \sum_{a=1}^{\infty} \mathfrak{A}_a \cdot \sin a\pi \frac{x}{l} \cdot \sin ant.$$

Die Figuren zeigen in diesem Falle das Charakteristische aller der Curven, bei denen die Ordinate ( $y$ ) eine ungerade Function der Abscisse ( $t$ ) ist. Wenn man nämlich das Blatt, auf dem dieselben gezeichnet sind, auf den Kopf stellt, also die Figuren in ihrer eigenen Ebene um zwei Rechte dreht, so bieten dieselben den gleichen Anblick dar, wie vor der Drehung, sie lassen sich ohne weitere Drehung mit den in der ursprünglichen Lage gebliebenen zur Deckung bringen.

Um Figuren dieser Art kurz bezeichnen zu können, wollen wir denselben den Namen „Kehrgleiche Figuren“ beilegen. Ihre analytische Darstellung ist:

$$(2_a) \quad y = \sum_{a=1}^{\infty} A_a \cdot \sin a n t.$$

Wenn die Schwingungsfigur eines einzigen Saitenpunktes kehrgleich ist, so sind es zugleich alle übrigen.

Wir wollen noch die Figur, welche im Punkte  $x$  erscheint, mit derjenigen vergleichen, welche die Bewegung des Punktes  $(l-x)$  darstellt. Zwei solche Saitenpunkte, die gleich weit vom Mittelpunkt der Saite abstehen, sollen „symmetrische Punkte“ heissen. Auf Grund der Gleichung (1<sub>a</sub>) erkennen wir, dass die Bewegung im Punkte  $(l-x)$  gegeben ist durch:

$$\begin{aligned} y_1 &= \sum_{a=1}^{\infty} \left[ \mathfrak{A}_a \cdot \sin a \pi \frac{l-x}{l} \right] \cdot \sin a n t \\ &= \sum_{a=1}^{\infty} \left[ (-1)^{a-1} \cdot \mathfrak{A}_a \sin a \pi \frac{x}{l} \right] \cdot \sin a n t. \end{aligned}$$

Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die durch diese Gleichung dargestellte Figur das Spiegelbild der im Punkte  $x$  auftretenden ist. (Unter Spiegelbild ist natürlich diejenige Figur verstanden, die aus der ursprünglichen durch Vertauschung von rechts und links unter Beibehaltung von oben und unten, oder auch durch Vertauschung von oben und unten, unter Beibehaltung von rechts und links entsteht.) Eine Figur geht ferner in ihr Spiegelbild über, wenn man die Streichstelle in den ihr symmetrischen Punkt verlegt, und endlich auch dann, wenn man ohne Aenderung der Stelle die Richtung des Striches umkehrt. Diese beiden Fälle sind nur logisch verschieden von dem vorher besprochenen und lassen sich auf diesen zurückführen, wenn man bedenkt, dass die beiden Hälften der Saite wesensgleich sind. Es folgt aber daraus, dass zur eindeutigen Bestimmung der Figuren eine bestimmte Richtung des Striches angegeben sein muss. Als solche wurde diejenige angenommen, welche den Bogen in der Richtung der wachsenden  $y$  bewegt, also bei unserer Aufstellung des Apparates der Heraufstrich in verticaler

Richtung. Die Figuren sind fast alle bei dieser Strichrichtung erzeugt; das Gegentheil ist sonst ausdrücklich bemerkt. Schliesslich ist in Bezug auf die richtige Auffassung der Figuren zu berücksichtigen, dass das photographische Objectiv umgekehrte Bilder entwirft, dass also beim Steigen des beobachteten Saitenpunktes sein Bild auf der rotirenden Walze sinkt, mithin oben und unten vertauscht ist. Die Richtung der fortschreitenden Zeit in den Figuren ist aber durch den Sinn der Walzendrehung fest bestimmt. Die Photographie gibt also nicht die Schwingungsfigur des beobachteten Saitenpunktes, sondern deren Spiegelbild, sie gibt also direct die Schwingungsfigur des zur Beobachtungsstelle symmetrisch gelegenen Punktes. Bei den photographischen Aufnahmen wurden die Beobachtungspunkte stets auf der vom Objectiv aus gesehen rechten Hälfte der Saite gewählt und ihre Abstände vom rechten Endpunkt gemessen, während die Streichstellen auf der linken Hälfte lagen und vom linken Ende aus gemessen wurden. Da wir nun bei der Auslegung der Figuren an Stelle des wirklich beobachteten Punktes den symmetrisch gelegenen setzen müssen, so denken wir uns einfach beide Abmessungen, sowohl des Beobachtungspunktes  $x$  wie der Streichstelle  $\xi$  vom linken Ende gemessen.

Wir können nun zur Betrachtung der Figuren selbst übergehen, von denen einige Proben auf der diesem Aufsatz beigefügten Tafel V reproducirt sind. Von besonderem Interesse ist bei der Betrachtung der Figuren das Erkennen der Grösse der einzelnen Hauptamplituden, und man wird gut thun, zum Zweck der Beobachtung einzelner Partialschwingungen die Beobachtungsstelle möglichst in die Mitte eines Schwingungsbauches der betreffenden Partialschwingung zu legen. Für alle ungeradzahligten Componenten empfiehlt sich daher ganz besonders der Mittelpunkt der Saite zur Beobachtung, während ein für alle geradzahligten Componenten zugleich brauchbarer Beobachtungspunkt der Knoten des dritten Tones ist. Man erhält so eine erste Gruppe von Figuren, für die  $x = l/2$  ist, während  $\xi$  alle möglichen Werthe von etwa  $l/20$  bis  $l/2$  durchläuft. Eine zweite Gruppe gibt die in  $x = l/3$  beobachteten Figuren. Ein dritter Beobachtungspunkt, dessen Figuren von beson-



derem Interesse sind, ist irgend ein dem Ende der Saite möglichst nahe gelegener, weil dieser alle Partialschwingungen zugleich deutlich zeigt, und hier die Amplituden im Vorzeichen mit den Hauptamplituden übereinstimmen. Der einzige Uebelstand dieses Beobachtungspunktes sind die kleinen Excursionen. Dieser Beobachtungspunkt liefert eine dritte Gruppe von Figuren. Ferner wurde eine grosse Reihe von Figuren aufgenommen, für welche  $x = \xi$  ist, die also die Bewegung des angestrichenen Punktes selbst zeigen. Diese Figuren, für alle möglichen Saitenpunkte gebildet, geben eine vierte Gruppe, zu der als verwandte Figuren noch die hinzukommen, bei denen  $\xi$  in einem Knoten eines mittleren Partialtons, etwa des fünften oder siebenten liegt, während  $x$  in einem anderen Knoten desselben Tones liegt. Endlich wurde eine fünfte Gruppe von Figuren beobachtet, bei denen die Streichstelle nahe dem Saitenende lag, wo die Geiger zu streichen pflegen. Ausserdem wurden noch zahlreiche Figuren fixirt, welche sich keiner der fünf Gruppen einreihen.

Bei blosser Betrachtung der Figuren fallen folgende Gesetzmässigkeiten ins Auge. Die Figuren der ersten, zweiten und dritten Gruppe bestätigen ausnahmslos, dass diejenigen Partialschwingungen, welche in der Nähe der Streichstelle einen Knoten haben, besonders stark ausgebildet sind, sodass sie als hohe Wellen von der dem Partialton entsprechenden Anzahl über jeder Periode der Figur lagern. (Bei Bezeichnung der den Knoten naheliegenden Streichstellen ist eine unbestimmt gelassene kleine Grösse  $\epsilon$  benützt, deren Werth man sich etwa gleich  $\frac{1}{20}$  denken mag.) Ferner sieht man, dass diejenigen beiden Figuren, die entstehen, wenn man zu beiden Seiten desselben Knotens streicht, sich durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Amplitude der stark entwickelten Partialschwingung unterscheiden. Um dieses Vorzeichen beurtheilen zu können, muss man zunächst in den betreffenden Figuren den Anfangspunkt der Zeit unseren Festsetzungen entsprechend bestimmen. Alle Figuren zeigen in jeder Periode eine allgemeine einmalige Hebung und Senkung entsprechend der Grundtonschwingung. Jedem Punkt der Hebung entspricht wegen der Kehrgleichheit ein entgegengesetzt gleich gelegener Punkt der Senkung. In

zweifelhaften Fällen sind der höchste und tiefste Punkt des Linienzuges bestimmt einander zugeordnet. Man verbinde nun einen wohlcharakterisirten Punkt der Senkung mit dem ihm entsprechenden Punkte der der Zeit nach darauf folgenden Hebung durch eine gerade Linie. Der Mittelpunkt dieser Strecke, welcher nothwendig auch ein Punkt der Curve ist, ist dann der gesuchte Anfangspunkt der Zeit. Die stark heraustretende Partialschwingung ist so deutlich in dem Linienzuge zu erkennen, dass man beurtheilen kann, ob sie im Anfangspunkte der Zeit in auf- oder absteigender Richtung durch die Ruhelage führt. Im ersten Falle ist die Amplitude positiv, im zweiten negativ. Um von dieser Amplitude auf die Hauptamplitude zu kommen, benützen wir die Gleichung (3) p. 628, welche für die ungeraden in  $x = l/2$  beobachteten Töne gibt:

$\mathcal{A}_a = A_a : \sin(a\pi/2)$ , für die geraden in  $x = l/3$  beobachteten Töne aber  $\mathcal{A}_a = A_a : \sin(a\pi/3)$ . Aus dem Vorzeichen der hier vorkommenden Sinus ist zu entnehmen, ob  $\mathcal{A}_a$  dasselbe oder das entgegengesetzte Zeichen hat, wie die aus der Figur zu erkennende Amplitude  $A_a$ . Bei den Figuren der dritten Gruppe hat  $\mathcal{A}_a$  für alle wichtigen Töne bis zum zwölften dasselbe Vorzeichen wie  $A_a$ . Es zeigt sich bei einer Betrachtung der Figuren in dieser Hinsicht als Ergänzung zu dem Gesetz über das starke Heraustreten folgendes Gesetz über das Vorzeichen:

Die stark ausgebildeten  $\left\{ \begin{array}{l} \text{ungeradzahlig} \\ \text{geradzahlig} \end{array} \right\}$  Partialschwingungen haben  $\left\{ \begin{array}{l} \text{positive} \\ \text{negative} \end{array} \right\}$  Hauptamplituden, wenn die Streichstelle in der ersten, dritten, fünften ... Partialstrecke des starken Tones liegt, dagegen  $\left\{ \begin{array}{l} \text{negative} \\ \text{positive} \end{array} \right\}$  Hauptamplituden, wenn die Streichstelle in der zweiten, vierten ... Partialstrecke liegt.

Ein zweites allgemeines Gesetz ist folgendes: Wenn die Streichstelle aus der Nähe eines wichtigeren Knotens in diesen selbst rückt, so tritt eine Unstetigkeit in der Form der Saitenbewegung auf, indem die vorher besonders stark ausgebildete Partialschwingung plötzlich ausfällt, und dadurch

Figuren von ganz anderem Aussehen erscheinen. Die Ausdehnung dieses den Knoten umgebenden Gebietes, innerhalb dessen der Partialton ausfällt, hängt von äusseren Umständen: Klebkraft des Bogens, Geschwindigkeit und Druck gegen die Saite ab, und ist im allgemeinen um so breiter, je wichtiger der Partialton ist, kann indessen unter günstigen Bedingungen bis zum zehnten Tone wahrgenommen werden. In den nahe dem Saitenende beobachteten Figuren der dritten Gruppe kann man das Fehlen der Obertöne beim Anstreichen in deren Knoten analytisch nachweisen. Die in diesen Fällen ( $\xi = 1/7, 1/6, 1/5, 1/4, 1/3, 1/2$ ) auftretenden treppenförmigen Figuren bestehen aus gleich langen horizontalen Strecken, die durch fast verticale Abhänge mit einander verbunden sind, und so eine regelmässige aufsteigende Treppe bilden, deren Stufenzahl gleich der Ordnungszahl des ausfallenden Tones ist. Auf die höchste Stufe folgt nach einem steilen Abfall wieder die tiefste. (Diese Figuren sind im Vibrationsmikroskop schärfer zu sehen, als auf den Photographien, weil man dort bei der starken Vergrösserung den Beobachtungspunkt näher an das Ende der Saite verlegen kann. Sie sind aber auch hier wenigstens deutlich zu erkennen.) Diese Figuren erlauben nun in dem idealen Grenzfall vollkommen verticaler Abfälle eine sehr einfache analytische Berechnung der Coefficienten  $A_n$  der Fourierschen Reihe, als deren Resultat sich die Entwicklung der aufsteigenden Treppe mit  $\mu$  Stufen folgendermaassen ergibt:

$$(4) \quad y = C \cdot \sum_{a=1}^{\infty} \frac{(-1)^{a-1}}{a} \sin a n t.$$

$a \text{ nicht} = \mu, 2\mu, 3\mu, \dots$

Man sieht also, dass die  $\mu$ te,  $2\mu$ te,  $3\mu$ te, ... Partialschwingung fehlen. Die Amplituden der übrigen Töne  $\pm C/a$  lassen eine Bestimmung der relativen Grösse der Hauptamplituden in diesen Fällen zu. Die Beobachtungsstelle  $x$  muss so nahe am Saitenende gedacht werden, dass man die  $x$  enthaltenden Sinus gleich ihren Arcus setzen kann. Man erhält dann aus Gl. (3):

$$(5) \quad A_a = (-1)^{a-1} \frac{C_1}{a^2}.$$

Die vorhandenen Hauptamplituden verhalten sich also wie die reciproken Quadrate ihrer Ordnungszahlen; die ungeradzahligten sind positiv, die geradzahligten negativ.

Wir kommen nun zur vierten Gruppe von Figuren, welche die Bewegung des angestrichenen Punktes selbst zeigen, und zwar ergibt sich dabei, dass in allen Fällen eine mögliche und die einfachste vorkommende Saitenbewegung diejenige ist, bei der der angestrichene Saitenpunkt mit constanter Geschwindigkeit aufwärts und plötzlich umkehrend mit ebenfalls constanter, aber grösserer Geschwindigkeit abwärts geht. Der Anblick der dadurch entstehenden Figur ist ein aus zwei Strecken gebildeter Zickzack. Diese regelmässigen Zickzackfiguren wurden sämmtlich gemessen, d. h. es wurde das Verhältniss der Projectionen beider Strecken bestimmt, was nichts anderes ist, als das Verhältniss der zu beiden Theilen der Bewegung gebrauchten Zeiten. In der folgenden Tabelle ist als Resultat der Messungen unter  $\omega$  das Verhältniss der Projection der kürzeren (absteigenden) Strecke zur Länge der ganzen Periode angegeben, während unter  $\xi/l$  das Verhältniss des durch die Streichstelle abgeschnittenen kürzeren Saitenstückes zur Länge der ganzen Saite angeführt ist. Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass das Verhältniss  $\omega$  in ganz unregelmässiger Weise wechselt. Nur so lange  $\xi/l < 1/7$  ist, kann man beide als gleich ansehen, und ferner auch in den singulären Fällen, wo einer der ersten Knoten  $1/6$ ,  $1/5$ ,  $1/4$ ,  $1/3$  angestrichen wird. In allen anderen Fällen ist  $\omega$  von  $\xi/l$  verschieden und zwar stets bedeutend kleiner. Eine regelmässige Grösse hat dieser kleinere Werth von  $\omega$  noch für die Fälle, dass Knotenpunkte, wie  $2/9$ ,  $2/7$ ,  $3/10$ ,  $3/8$ ,  $2/6$ ,  $3/7$ ,  $4/9$  angestrichen werden. Dort ist  $\omega$  nämlich ein Bruch mit dem gleichen Nenner, aber stets mit dem Zähler 1. An den Stellen endlich, wo  $\xi/l$  kein einfacheres rationales Verhältniss ist, ist für  $\omega$  kein Gesetz zu finden. Der Werth hält sich meistens unterhalb 0,1 oder in der Nähe dieser Grösse. Anhangsweise sind noch ein paar Zickzackfiguren angeführt, welche beim Streichen im ersten Knoten eines Tones in den anderen Knoten desselben Tones erscheinen.

Tabelle.

$\frac{\xi}{l}$	Näherungs- werth	$\omega$	Näherungs- werth	$\frac{\xi}{l}$	Näherungs- werth	$\omega$	Näherungs- werth
0,045	—	0,050	—	0,286	$\frac{2}{7}$	0,140	$\frac{1}{7}$
0,068	—	0,068	—	0,300	$\frac{2}{10}$	0,110	$\frac{1}{10}$
0,141	$\frac{1}{7}$	0,138	$\frac{1}{7}$	0,310	—	0,087	—
0,166	$\frac{1}{6}$	0,160	$\frac{1}{6}$	0,320	—	0,051	—
0,177	—	0,081	—	0,333	$\frac{1}{3}$	0,320	$\frac{1}{3}$
0,188	—	0,044	—	0,350	—	0,070	—
0,200	$\frac{1}{5}$	0,199	$\frac{1}{5}$	0,375	$\frac{3}{8}$	0,120	$\frac{1}{8}$
0,211	—	0,078	—	0,390	—	0,147	—
0,220	$\frac{2}{9}$	0,110	$\frac{1}{9}$	0,400	$\frac{2}{5}$	0,202	$\frac{1}{5}$
0,230	—	0,120	—	0,429	$\frac{3}{7}$	0,143	$\frac{1}{7}$
0,250	$\frac{1}{4}$	0,248	$\frac{1}{4}$	0,444	$\frac{4}{9}$	0,120	$\frac{1}{9}$
0,270	—	0,093	—				

Anhang.

$\frac{\xi}{l}$	Näherungs- werth	$\frac{x}{l}$	Näherungs- werth	$\omega$	Näherungs- werth
0,143	$\frac{1}{7}$	0,286	$\frac{2}{7}$	0,272	$\frac{2}{7}$
0,200	$\frac{1}{5}$	0,400	$\frac{2}{5}$	0,399	$\frac{2}{5}$
0,143	$\frac{1}{7}$	0,430	$\frac{2}{7}$	0,425	$\frac{2}{7}$

Diese Zickzackfiguren lassen eine analytische Zerlegung in Fourier'sche Reihen zu, und zwar ist für den Zickzack vom Verhältniss  $\omega$ :

$$(6) \quad y = C \cdot \sum_{a=1}^{\infty} \frac{(-1)^{a-1}}{a^3} \cdot \sin a\pi\omega \cdot \sin a\pi t.$$

Die Amplituden sind nämlich:

$$A_a = C \cdot \frac{(-1)^{a-1}}{a^3} \sin a\pi\omega.$$

Wenn dieser Zickzack an der Streichstelle, also im Punkte  $\xi$  beobachtet ist, so folgen aus (3) die Hauptamplituden:

$$(6_a) \quad \mathfrak{A}_a = C \cdot \frac{(-1)^{a-1}}{a^3} \cdot \frac{\sin a\pi\omega}{\sin a\pi \frac{\xi}{l}}.$$

In dieser einen Formel unter Berücksichtigung der in der vorstehenden Tabelle gegebenen zusammengehörigen Werthe von  $\omega$  und  $\xi/l$ , liegt die Bestätigung für sämtliche Gesetze, die wir aus den complicirten Figuren der ersten drei Gruppen herausgelesen haben.

Liegt nämlich erstens  $\xi$  in der Nähe eines Knotens, sagen wir bei einem Knoten des  $\mu$ ten Tones, so sieht man,

dass die im Nenner stehende Grösse  $\sin a\pi\xi/l$  jedesmal sehr klein wird, sobald  $a$  gleich  $\mu$  oder gleich einem Vielfachen von  $\mu$  ist. Dadurch wird aber der Ausdruck für  $\mathcal{A}_a$  sehr gross, denn wenn wir für  $\omega$  einen Durchschnittswerth etwa  $\frac{1}{12}$  setzen, so bleibt der Zähler  $\sin a\pi\omega$  für alle wichtigeren Töne ein endlicher positiver Werth. Auch die gefundene Regel über das Vorzeichen findet ihre Bestätigung. Dasselbe wird nämlich bei den ungeradzahligen Hauptamplituden, für welche  $(-1)^{a-1} = +1$  ist, mit dem Vorzeichen von  $\sin a\pi\xi/l$  übereinstimmen, bei den geradzahligen aber demselben entgegengesetzt sein. Für die jenseits etwa des zwölften Tones gelegenen Töne würde allerdings der Zähler  $\sin a\pi\omega$  einen Zeichenwechsel bedingen. Doch sind diese Töne im allgemeinen so schwach entwickelt, dass sie schwer zu controliren sind. Man braucht daher hierin keinen Widerspruch gegen die Erfahrung zu sehen.

Für den Anstrich genau im ersten Knoten eines Tones, sagen wir des  $\mu$ ten, hatten wir aus der Tabelle das Gesetz entnommen  $\omega = \xi/l$ , also  $\omega = 1/\mu$ . Für alle nicht durch  $\mu$  theilbaren  $a$  folgt somit aus Gl. (6<sub>a</sub>):

$$\mathcal{A}_a = C \frac{(-1)^{a-1}}{a^2}, \quad a \text{ nicht} = \mu, 2\mu, 3\mu \dots$$

(Man vergleiche dasselbe Resultat in Gl. (5).)

Für die Amplituden  $\mathcal{A}_\mu, \mathcal{A}_{2\mu}, \dots$  können wir so nichts schliessen, da dieselben die unbestimmte Form  $0/0$  annehmen. Aber aus der Gl. (6) folgt direct:

$$\mathcal{A}_\mu = \mathcal{A}_{2\mu} = \mathcal{A}_{3\mu} = \dots = 0.$$

In dem Zickzack, den die Streichstelle zeigt, fehlt also die  $\mu$ te Schwingung nebst ihrem Anhang von Vielfachen. Diese werden also durch den Strich nicht erzeugt, könnten also auf der Saite zwar bestehen, müssten aber durch irgend eine Ursache erregt werden, und da wir ausser dem Strich des Bogens keine weitere Ursache annehmen, so werden diese Partialschwingungen eben nicht erregt, und wir haben:

$$\mathcal{A}_\mu = \mathcal{A}_{2\mu} = \mathcal{A}_{3\mu} = \dots = 0.$$

In den Fällen, wo die Streichstelle nicht im ersten, sondern in einem der mittleren Knoten (im  $i$ ten) des  $\mu$ ten Tones liegt, fanden wir  $\omega$  nicht gleich  $\xi/l$ , d. h. gleich  $i/\mu$ , sondern

stets gleich  $1/\mu$ . Dadurch wird ebenso wie vorher bewirkt, dass die Hauptamplituden der  $\mu$ ten u. s. w. Partialschwingungen verschwinden, zugleich aber verhalten sich die vorhandenen Hauptamplituden nicht, wie vorher, sondern es wird das starke Heraustreten derjenigen tieferen Partialtöne erklärt, welche nahe bei diesen mittleren Knoten ebenfalls einen solchen besitzen, wie z. B. des vierten Tones beim Anstrich in  $\frac{2}{9}$  und  $\frac{2}{7}$ , des dritten Tones bei  $\frac{3}{10}$  und  $\frac{3}{8}$ , des fünften Tones bei  $\frac{3}{8}$  und  $\frac{3}{7}$ , des zweiten Tones bei  $\frac{3}{7}$ ,  $\frac{4}{9}$  u. s. w.

Wir fanden in der mitgetheilten Tabelle für die Verhältnisse der an der Streichstelle beobachteten Zickzackfiguren eine Uebereinstimmung zwischen  $\omega$  und  $\xi/l$  für kleine Werthe von  $\xi$ , also für Streichstellen nahe dem Saitenende, wo die Saiten zum musikalischen Gebrauche gestrichen zu werden pflegen. In diesem Falle zeigen sämtliche Saitenpunkte geradlinige Zickzacke als Schwingungsfiguren, deren Verhältnisse  $\omega$  nach genauen Messungen mit dem Verhältnisse  $x/l$  übereinstimmen. Es ist auch eine theoretisch abzuleitende Nothwendigkeit, dass alle Saitenpunkte sich in der angegebenen Weise bewegen müssen, sobald nur an einem einzigen irrationalen Punkte  $x$  der Saite ein geradliniger Zickzack vom Verhältniss  $\omega = x/l$  beobachtet ist. Es ist dieser Fall der Saitenbewegung von Helmholtz vollständig behandelt worden.

Die geradlinigen Zickzacke sind die einfachsten Figuren, welche der vom Bogen angestrichene Saitenpunkt zeigen kann. Dass sie nicht die einzig möglichen sind, zeigen mehrere Figuren der Gruppe IV. Diese sind zwar complicirter, viele unter ihnen sind aber noch kehrgeleich und ein grosser Theil derselben so einfach gebildet, dass sie eine Messung und analytische Berechnung der Amplituden zulassen. Die Ergebnisse liefern zwar etwas andere Grössenverhältnisse für die nicht besonders stark entwickelten Partialschwingungen, geben aber dieselben Gesetze über das starke Angeben oder das Ausfallen bestimmter einzelner Töne. Alle diese Figuren zeigen das Gemeinsame, dass sie aus geradlinigen Strecken von nur zwei Richtungen zusammengesetzt sind, von denen die aufsteigende Richtung weniger steil ist. Die absteigende



Strecke dagegen zeigt das Bestreben, möglichst steil zu stehen, und Figuren, in denen diese Strecke nothwendig einen langsameren Abfall haben muss, wie z. B. in den Zickzackfiguren für verhältnissmässig grosses  $\omega$ , sind sehr schwer zu erhalten.

Es ist nach allem Gesagten klar, dass man sich über die mechanische Wirkung des Bogens in allen Fällen dieselbe Vorstellung machen muss, welche bereits Helmholtz beschrieben hat. Der angestrichene Punkt der Saite klebt an den harzigen Bogenhaaren, wird also mit der constanten Geschwindigkeit des Bogens aufwärts geführt. Diesem Zustande entsprechen die mässig ansteigenden Strecken in den Schwingungsfiguren der Streichstelle. Endlich wird dieser klebende Punkt durch die wachsende Spannung der Saite losgerissen und gleitet unter starker Reibung gegen den Bogen, daher mit einer constanten Maximalgeschwindigkeit abwärts, bis dasselbe Spiel von neuem beginnt. Findet dieser Rückgang ohne weiteren Zwischenfall statt, so haben wir das regelmässige Zickzack mit nur zwei Strecken. Mitunter aber bleibt der Saitenpunkt bei seinem Rückgange noch einmal oder mehrmals haften, wird von neuem ein Stück mitgenommen und reisst dann wieder los, Vorgänge, die auch sonst bei Bewegungen gegen den Widerstand einer klebrigen Reibung vorkommen. Wir haben also den Vorgang so aufzufassen, dass der Bogen dem angestrichenen Punkte eine vorgeschriebene Bewegung ertheilt, bei der eine Kraft disponibel ist, welche wohl hinreicht, um im allgemeinen jede Bewegung des angestrichenen Punktes zu erzwingen, wenn sie auch andere Saitenpunkte in stärkerer Weise bewegen sollte, als gerade die Streichstelle, welche aber doch endlich eine Grenze erreicht, und an gewissen Streichstellen (den wichtigeren Knoten) willkürliche Bewegungen nicht mehr aufrecht zu erhalten vermag, durch welche eine zu heftige Bewegung der übrigen Saitenpunkte erzeugt wird. In diesen Fällen können nur ganz speciell gewählte Schwingungsfiguren der Streichstelle bestehen, im einfachsten Falle nur Zickzacklinien von ganz bestimmten Verhältniss  $\omega$ , in deren Zerlegung die Partialschwingungen fehlen, welche in der Streichstelle einen Knoten haben. Es kommt dazu noch der Uebelstand, dass

diese geforderten Verhältnisse  $\omega$  grösser sind, als sie ein gewöhnlicher Bogenstrich liefert; deshalb ist es so schwer, die Saite in einem wichtigen Knoten gut anzustreichen. In den übrigen Fällen irrationaler Streichstellen hingegen scheint es auf die Grösse von  $\omega$  oder die specielle Gestalt einer complicirten Schwingungsfigur der Streichstelle nicht anzukommen, die dadurch der ganzen Saite ertheilte Bewegung wird in allen Fällen aufrecht erhalten werden können. Wahrscheinlich schwanken alle diese Verhältnisse mit den Elementen der Bogenführung; es werden z. B. mehrfach für dieselbe Streichstelle verschiedene Verhältnisse  $\omega$  gemessen. Die Saite pflegt aber an solchen Stellen stets gut anzusprechen.

Dass übrigens die Periode der erzwungenen Bewegung des angestrichenen Punktes gleich der natürlichen Periode des Grundtones der Saite ist, kann nicht Wunder nehmen. Denn jeder Theil der durch den Bogen einmal erzwungenen Bewegung wird nach den Gesetzen der fortschreitenden Wellen gegen die Enden der Saite laufen, von dort reflectirt zurückkehren, und bis auf die äusserst geringe, durch die Dämpfung bewirkte Deformation nach Verlauf einer natürlichen Periode in der Streichstelle wieder ankommen, und dieselbe Bewegung reproduciren, die vor einer Periode der Bogen erzeugte, und der Bogen, dessen Bewegung an sich nichts periodisches an sich hat, thut diesmal zu der Bewegung gar nichts hinzu, als dass er durch seinen klebrigen Zwang die Bewegung um ebenso unendlich wenig wieder zuschärft, wie sie durch Dämpfung bei der unvollkommenen Reflexion an den Enden abgestumpft wurde.

#### Erklärung der Abbildungen.

Die auf Taf. V Fig. 2 wiedergegebenen Schwingungsfiguren wurden aus den 50 cm langen Originalstreifen ausgeschnitten und möglichst getreu durch Lithographie vervielfältigt. Des beschränkten Platzes wegen konnten nur wenige der aufgenommenen Figuren wiedergegeben werden; namentlich haben wir die für die Messungen besonders wich-

tig  
kei  
der  
in  
x,  
Nr.  
1.  
2.  
3.  
4.  
5.  
6.  
7.  
8.  
9.  
10.  
11.  
12.  
13.  
14.  
15.  
16.  
17.  
18.  
19.  
20.  
21.  
22.  
23.  
24.  
25.  
26.  
27.  
28.  
29.  
30.  
31.  
32.  
33.

tigen Figuren der Gruppen IV und V wegen der Aehnlichkeit des Anblickes auf wenige Proben beschränkt.

Es folgt hier das Verzeichniss und die Charakteristik der mitgetheilten Figuren. Die Nummern entsprechen denen in den Figurentafeln. Die Beobachtungspunkte stehen unter  $x$ , die Streichstellen unter  $\xi$ ; Saitenlänge = 1.

Nr.	$x$	$\xi$	Bemerkungen	Nr.	$x$	$\xi$	Bemerkungen
<b>Gruppe I.</b>							
1.	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	Geradl. Zz. $\omega = \frac{1}{3}$	34.	$\frac{1}{15}$	$(2-\frac{1}{2})/\frac{7}{10}$	$\mathcal{A}_1 +, \mathcal{A}_7 -$
2.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross +	35.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3 +, \mathcal{A}_7 +$
3.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross -	36.	"	$\frac{1}{3}$	3stufige Treppe
4.	"	$(2-\frac{1}{2})/\frac{7}{10}$	$\mathcal{A}_7$ gross -	37.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_5 -$
5.	"	$(2+\frac{1}{2})/\frac{7}{10}$	$\mathcal{A}_7 +$ und $\mathcal{A}_3 +$	38.	"	$(2-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_5 -, \mathcal{A}_3 +$
6.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3$ gross +	39.	"	$(3+\frac{1}{2})/\frac{7}{10}$	$\mathcal{A}_7 -, \mathcal{A}_7 -$
7.	"	$\frac{1}{3}$	$\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_3 = \mathcal{A}_4 = 0$	40.	"	$(4-\frac{1}{2})/\frac{9}{10}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_7 -, \mathcal{A}_7 -$
8.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3$ gross -	41.	"	$(4+\frac{1}{2})/\frac{9}{10}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_7 +$
9.	"	$(2-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross -	<b>Gruppe IV.</b>			
10.	"	$(2+\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross +	42.	$\frac{1}{6}$	Zz. $\omega = \frac{1}{6}$	
11.	"	$\frac{4}{9}$	$\mathcal{A}_7 -$	43.	$(1+\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\omega = \frac{1}{13}$	
12.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	2stufige Treppe	44.	$\frac{1}{9}$	$\omega = \frac{1}{9}$	
13.	$\frac{1}{4}$	$(1-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross +	45.	$\frac{1}{4}$	$\omega = \frac{1}{4}$	
14.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross -	46.	$\frac{2}{7}$	$\omega = \frac{1}{7}$	
15.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3$ gross +	47.	$\frac{3}{10}$	$\omega = \frac{1}{10}$	
16.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_2 +, \mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_4 -$	48.	$(1-\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\omega = \frac{1}{13}$	
<b>Gruppe II.</b>							
17.	$\frac{1}{3}$	$(1-\frac{1}{2})/\frac{4}{10}$	$\mathcal{A}_4$ gross -	49.	$\frac{1}{3}$	$\omega = \frac{1}{3}$	
18.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{4}{10}$	$\mathcal{A}_4$ gross +, $\mathcal{A}_7 -$	50.	$(1+\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\omega = \frac{1}{14}$	
19.	"	$(3-\frac{1}{2})/\frac{8}{10}$	$\mathcal{A}_8 -$	51.	$\frac{2}{5}$	$\omega = \frac{1}{5}$	
20.	"	$(2-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_5$ gross -	52.	$\frac{3}{7}$	$\omega = \frac{1}{7}$	
21.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{2}{10}$	$\mathcal{A}_2$ gross -, $\mathcal{A}_4 +$	53 und 54. Typen complicirter B e			
22.	"	$\frac{1}{2}$	$\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_3 = \mathcal{A}_4 = 0$	wegungen der Streichstelle.			
<b>Gruppe III.</b>				<b>Gruppe IVa.</b>			
23.	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{13}$	Geradl. Zz. $\omega = \frac{1}{13}$	55.	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{7}$	Einf. Zz. $\omega = \frac{3}{7}$
24.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{7}{10}$	$\mathcal{A}_7 -, \mathcal{A}_3 -$	56.	$\frac{2}{7}$	$\frac{3}{7}$	Doppelter Zz., $\mathcal{A}_2$
25.	"	$\frac{1}{6}$	6stufige Treppe				gross -
26.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{5}{10}$	$\mathcal{A}_3 +$	57.	$\frac{1}{7}$	$\frac{2}{7}$	Dreifacher Zz. $\mathcal{A}_2$
27.	"	$\frac{1}{5}$	5stufige Treppe				gross +
28.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{3}{10}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_4 +$	<b>Gruppe V.</b>			
29.	"	$\frac{2}{9}$	$\mathcal{A}_3 -, \mathcal{A}_4 -, 9$ horizont. Strecken	58.	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{15}$	Geradl. Zz. $\omega = \frac{1}{10}$
30.	"	$(1-\frac{1}{2})/\frac{4}{10}$	$\mathcal{A}_3$ gross +	59.	$\frac{1}{7}$	"	$\omega = \frac{1}{7}$
31.	"	$\frac{1}{4}$	4stufige Treppe	60.	$\frac{1}{8}$	"	$\omega = \frac{1}{8}$
32.	"	$(1+\frac{1}{2})/\frac{4}{10}$	$\mathcal{A}_4 +, \mathcal{A}_8 -$	61.	$\frac{1}{4}$	"	$\omega = \frac{1}{4}$
33.	"	$(3-\frac{1}{2})/\frac{11}{10}$	$\mathcal{A}_{11} +$	62.	$\frac{2}{7}$	"	$\omega = \frac{2}{7}$
				63.	$\frac{1}{3}$	"	$\omega = \frac{1}{3}$
				64.	$\frac{1}{2}$	"	$\omega = \frac{1}{2}$

### III. *Beobachtungen über electriche Entladungen bei einer grossen Influenzmaschine; von O. Lehmann.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—8.)

Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über electriche Entladungen in Gasen<sup>1)</sup> veranlasste ich Hrn. Mechaniker O. Leuner in Dresden seine bekannte grosse Töpler'sche Influenzmaschine mit 60 rotirenden Scheiben nach den Vorschlägen von W. Hempel<sup>2)</sup> durch Einschliessen in einen geräumigen Kessel, in welchem die Luft auf die 3—4fache Dichte comprimirt werden konnte, zu bedeutend erhöhter Leistung sowohl hinsichtlich der Menge, wie auch der Spannung der erzeugten Electricität zu befähigen. Die so construirte „Hochdruckinfluenzmaschine“ dürfte wohl die mächtigste der bis jetzt gebauten Influenzmaschinen sein und ihre Leistungen entsprachen ganz den gehegten Erwartungen. Leider traten schon nach kurzem Gebrauche einige Mängel der Construction hervor, welche das Arbeiten damit sehr mühsam und zeitraubend machten und schliesslich nöthigten, behufs eingehender Abänderung die Maschine auf längere Zeit ausser Gebrauch zu setzen.

Nachfolgend gebe ich eine kurze Zusammenstellung der vorläufig erhaltenen Resultate.

#### I. Der electriche Doppelschatten.

Bei geeigneter Entfernung der Electroden einer gewöhnlichen Influenzmaschine erscheint der positive Conductor auf seiner Vorderfläche überzogen mit einer dünnen Schicht von blauem Glimmlicht, während sich auf dem negativen nur ein Lichtpunkt oder sehr kleiner negativer Büschel zeigt. Hält man zwischen die Conductoren einen leitenden Körper, so

1) Siehe die Zusammenstellung in O. Lehmann, Molecularphysik Leipzig, W. Engelmann, II. p. 220. 1889.

2) W. Hempel, Wied. Ann. 25. p. 487. 1885.

zeigt sich auf dem positiven Glimmlicht ein eigenthümlich verzerrter Schatten desselben<sup>1)</sup>, welchen man sich dadurch entstehend denken kann<sup>2)</sup>, dass die von dem Lichtpunkt auf der Kathode ausgehende electricisirte Luft auf ihrem Wege zur Anode durch den schattenwerfenden Körper aufgehalten wird und an diesen ihre Electricisirung abgibt, sodass sie nicht mehr im Stande ist, beim Auftreffen auf die Anode an derselben Glimmentladung einzuleiten. Ist der schattenwerfende Körper isolirt, so tritt die aufgenommene negative Electricität an irgend einem Punkte in Form eines kleinen Lichtpinsels wieder aus, welcher auf der Anode eine entsprechende kleine Glimmlichtscheibe erzeugt. Eine Messingkugel z. B. kann einen ringförmigen Schatten erzeugen, wobei das innere helle Feld das secundäre, das äussere das primäre Glimmlicht ist.

Wie W. Holtz beobachtet hat, kann man die Erscheinung besonders gut und zwar nahezu in gleicher Weise bei beiden Electricitäten beobachten, wenn derjenige Conductor, auf welchem der Schatten entstehen soll, die Form einer Scheibe mit abgerundeten Rändern und dichtem Ueberzug von Seidenzeug erhält, während der andere in Form einer Spitze gestaltet ist.

Verwendet man an Stelle des Seidenüberzuges eine Schicht von Lycopodium, so bleibt beim Abklopfen nach erfolgter Entladung das Lycopodium an den Stellen, welche von Glimmentladung bedeckt waren, haften und es entsteht die sogenannte Kundt'sche Staubfigur, welche dem Wesen nach identisch ist mit der negativen Lichtenberg'schen Figur, bei der die schlechtleitende Seidenschicht durch die Harzoberfläche vertreten ist. Das sehr verschiedene Aussehen der positiven Lichtenberg'schen Figur rührt daher, dass unter den Umständen, unter welchen sie erzeugt wird, statt der Glimmentladung Büschelentladung oder Streifen-

1) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 11. p. 689 (Taf. VI, Fig. 2), 1880; W. Holtz, Exner's Rep. 17. p. 501. 1880; Righi, Mem. Bologna (4) 2. p. 555. 1881 u. 3. p. 461. 1882.

2) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik, 2. p. 309 u. Wied. Ann. 22. p. 336. 1884.

entladung<sup>1)</sup> eintritt, wie denn allgemein die Glimmentladung leichter zu erhalten ist bei positiver Scheibe und negativer Spitze oder Kugel, als umgekehrt.

Verschiedene neuere Arbeiten haben zu der Annahme geführt, dass es ganz unmöglich sei, Luft zu electrificiren, dass immer nur der Staub in der Luft electrisch werden könne, welcher wohl unmöglich so grosse Electricitätsmengen zu übertragen vermag, wie sie bei der Glimmentladung (insbesondere bei Ersetzung der Spitze durch einen langen feinen, zur Scheibe parallelen Draht) thatsächlich übertragen werden, man müsste denn geradezu annehmen, dass sich dieser Staub (vielleicht Metallstaub, entstanden durch Zerstäubung der Electrodenoberfläche) ähnlich verhielte wie die Ionen bei der Electrolyse. Der electrische Wind, dessen Geschwindigkeit, wie man durch die Ablenkung fremder Gasstrahlen im Schlierenapparat leicht beobachten kann<sup>2)</sup>, eine verhältnissmässig geringe ist, wäre dann aufzufassen als eine indirect durch die Reibung der hindurchschliessenden Staubpartikelchen erzeugte Bewegung des Gases und könnte bei Entstehung der Glimmentladung und der electrischen Schatten keineswegs die Rolle spielen, die oben angenommen wurde.

Schon früher habe ich deshalb versucht, ob es möglich sei, durch Ablenkung des electrischen Windes mit Hülfe eines Luftstroms die Entladung zu stören oder nicht und zwar in dem speciellen Falle der Kundt'schen Staubfigur.<sup>3)</sup> Es ergab sich eine Deformation dieser Figur, wie sie erwartet werden konnte, wenn der mit mässiger Geschwindigkeit von der Kathode zur Anode fortschreitende electrische Wind als Ursache der Glimmentladung auf der Scheibe betrachtet werden konnte.

Mit Hülfe der neuen grossen Influenzmaschine habe ich nun direct die Aenderung der Glimmentladung auf einer Holtz'schen Scheibe beim Hindurchblasen eines kräftigen Luftstromes zwischen den Electroden beobachtet. Zur Erzeugung des Luftstroms diente ein Luftcompressor mit Motor-

1) Vgl. O. Lehmann, *Molecularphysik* I. c. p. 303, Taf. VI Fig. 1.

2) O. Lehmann, I. c. p. 229, Fig. 421.

3) O. Lehmann, I. c. p. 323, Fig. 515.

betrieb, welcher in einem Windkessel von 0,5 cbm Inhalt die Luft auf 4—8 Atmosphären verdichtete. Als Ausströmungsrohr diente ein gefirnisstes Glasrohr von ca. 10 mm innerer Weite.

Der Erfolg dieser Versuche war ein ganz ähnlicher. Bei mässiger Geschwindigkeit des Luftstroms bildete sich an der Stelle des Eintritts eine Einbuchtung der einen scharfen Kreis von ca. 15 cm Durchmesser bildenden Schicht von Glimmlicht, auf der entgegengesetzten Seite entstand eine entsprechende Hervorragung (Fig. 1). Wurde durch weiteres Aufdrehen des Hahns die Geschwindigkeit vergrössert, so wurden beide Deformationen entsprechend grösser und bei einer bestimmten, sehr grossen Geschwindigkeit bildete sich ein scharfer Schatten des Luftstrahls vom einen Ende der Glimmlichtscheibe bis zum andern. (Fig. 2). Liess man den Luftstrahl nicht mitten durch die Axe des Kegels der Entladungsstrahlen, sondern näher dem Umfang durchtreten, so ersahen die Schatten verzerrt, wie Fig. 3 zeigt.

Die Verzerrung war offenbar bedingt durch den divergirenden Verlauf der Bahnen der electricischen Theilchen und musste verschwinden, wenn man diese parallel machte. Ich ersetzte daher die der Scheibe gegenüberstehende Spitze ebenfalls durch eine mit Seide überzogene kleinere Holzscheibe, sodass sich auch auf dieser Electrode statt des Lichtpunktes eine scharf begrenzte kreisförmige Schicht von Glimmlicht ausbildete. Da zeigte sich nun eine Erscheinung, welche ich nicht erwartet hatte und welche auch meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet wurde. *Der Schatten des Luftstrahles, sowie jedes anderen schattenwerfenden Körpers, erschien in ganz derselben Weise auf beiden sich gegenüberstehenden glimmenden Flächen.* (Fig. 4.)

Während also ein beleuchteter Körper naturgemäss immer nur *einen* Schatten werfen kann, entsteht der electricische Schatten eines zwischen zwei entgegengesetzt electricisch glimmende Flächen gestellten Körpers sowohl auf der einen wie auf der anderen; man kann die Erscheinung also nicht ohne weiteres so auffassen, dass nur das eine Glimmlicht electricische Theilchen aussende, welche hinter dem Körper einen electricischen Schatten erzeugen. Nimmt man aber an,



dass beide Electroden electrischen Wind in gleicher Weise aussenden, so ist gar nicht einzusehen, wie überhaupt ein scharfer deutlicher Schatten entstehen kann, da nach den üblichen Vorstellungsweisen nothwendig die sich begegnenden Ströme von electrischer Luft sich gegenseitig zur Seite drängen und ihre Ladungen während dessen ausgleichen müssen. Einen Ausweg bietet vielleicht folgende Annahme: „Die von beiden leuchtenden Flächen ausgehenden electrischen Theilchen bewegen sich ungehindert aneinander vorbei ähnlich wie die Ionen auf ihrer Wanderung bei der Electrolyse. Sie sind nicht fähig, ihre Ladungen gegenseitig zu neutralisiren, sondern behalten sie bis zum Auftreffen auf die entgegengesetzte Electrode, bezw. auf den schattenwerfenden Körper.“

Es sei noch erwähnt, dass die beiden Glimmlichtschichten in ähnlicher Weise gewissermaassen wie durch unsichtbare Fäden miteinander verbunden erscheinen, wie dies auch bei der einfachen Glimmlichtschicht und dem entsprechenden negativen Lichtpinsel schon früher beobachtet worden war<sup>1)</sup>, so nämlich, dass sich beim Drehen der einen Electrode um ihre Axe die Glimmlichtschicht auf der anderen Electrode mitzudrehen scheint. Der Grund dafür ist zu suchen in ungleichmässiger Beschaffenheit der Electrodenoberfläche, welche dadurch zum Ausdruck kommt, dass jede Glimmlichtschicht ein verzerrtes Abbild der Unregelmässigkeiten der gegenüberstehenden Electrodenfläche darstellt.

Der Durchmesser der Glimmlichtflächen ist ausser vom Abstand der Electroden wesentlich abhängig von der Wirkksamkeit der Maschine. Bei Anwendung einer gewöhnlichen Influenzmaschine war er nur etwa  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$  von dem bei Anwendung der grossen Maschine.

## II. Ausblasen electrischer Funken.

Der electrische Lichtbogen lässt sich bekanntlich ähnlich wie eine Kerzenflamme ausblasen, da das erhitzte Gas welches Träger der Entladung ist, abgekühlt und fortgetrieben wird. Bis zu gewissem Maasse lässt sich auch bei anderen

1) Wright, Sill. Journ. (2) 49. p. 361. 1845. Varley, Proc. Roy. Soc. 19. p. 236. 1871. Feddersen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 465. 1874.

Entladungsarten, wohl aus gleichem Grunde ein Einfluss der Luftströmungen beobachten, wie z. B. bei dem eben beschriebenen doppelten Glimmen, welches, wenn sich die Glimmlichtschichten in der Mitte der Electroden scheiben befinden und relativ geringe Ausdehnung haben, sehr leicht durch einen schwachen Hauch, welcher beide Electrodenflächen trifft (nicht wie der oben erwähnte Luftstrahl frei durch den Zwischenraum hindurchgeht) gegen den Rand der Scheiben hingeblassen werden kann. Es lischt dabei allerdings nicht aus, sondern verwandelt sich bei genügender Stärke des Luftstromes in Büschel- oder Streifenentladung.

Auf die langen, glänzenden, blitzartigen Funken einer Influenzmaschine sollte nach den herrschenden Vorstellungen ein Luftstrom völlig ohne Einfluss sein, da die Dauer derselben so gering ist, dass dagegen die Geschwindigkeit der bewegten Luft nicht in Betracht kommt.

Mittelst des oben erwähnten Luftcompressors habe ich nun bei Luftstrahlen, wie sie bei einem Druck im Windkessel von 5—8 Atmosph. austraten, nichtsdestoweniger einen Einfluss, wenigstens bei möglichst langen, nahezu der möglichen Schlagweite entsprechenden Funken beobachten können. *Wurde der Luftstrahl dicht an der Oberfläche der positiven Electrode vorbeigeleitet, so wurde der Funkenstrom sofort unterbrochen und erst im Momente, in welchem der Luftstrom abgestellt wurde, trat er von neuem auf.* Während der Dauer des Luftstromes konnte man sogar die Electroden einander erheblich nähern, ohne dass Funkenbildung eintrat. Der Uebergang der Electricität erfolgte dann ausschliesslich durch Büschel- oder Streifenentladung. Im ganzen übrigen Verlaufe, insbesondere auch in der Nähe der Kathode, zeigten sich die Funken ganz unempfindlich gegen den Luftstrom, man konnte nicht einmal eine Ausbiegung der Bahn wahrnehmen.

Letzteres war dagegen sehr deutlich zu beobachten, wenn in die Leitung eine feuchte Schnur oder eine Drahtspirale mit wohl isolirten Windungen (blanker Messingdraht in einem mit Mineralöl gefüllten grossen Steinguttrug) eingeschaltet wurde. In beiden Fällen nahmen die Funken eine mehr röthliche Farbe an und wurden an der vom Luftstrom ge-

troffenen Stelle ausgebogen. Im ersten Fall trat eine flammenartige Verbreiterung ein, im anderen eine Zertheilung in viele, in regelmässigen Abständen einander folgende Lichtstreifen (Fig. 5), indem offenbar die ursprünglich einfache Entladung durch die Selbstinduction in der Spirale in eine grössere Zahl in regelmässigen Intervallen aufeinander folgende Partialentladungen zerlegt wurde.

Die erwähnte Empfindlichkeit der hellen Funken an der Anode dürfte wohl auf eine der Funkenbildung vorhergehende nicht wahrnehmbare Glimm- oder Büschelentladung zurückzuführen sein, welche durch den Luftstrom so sehr begünstigt wird, dass die erforderliche Spannung nicht mehr erreicht wird.

Um den Einfluss des Luftstromes auf die Büschelentladung zu prüfen, wandte ich als Anode eine Nähnadel, als Kathode eine grosse mit Seide überzogene Holzscheibe an.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass der Luftstrahl gewissermaassen ein Loch durch den Büschel bohrt, oder dass sich die *Aeste des Büschels um den Luftstrahl herumbiegen*. Es erscheint dies dadurch erklärlich, dass bei den angewandten hohen Drucken der Strahl aus verdichteter Luft besteht, für welche das Entladungspotentialgefälle ein grösseres ist. Trifft der Strahl auf die Anode, so wird hinter derselben durch die bekannte (z. B. beim Zerstäuber benutzte) Saugwirkung ein gewisser Grad von Verdünnung erzeugt, welcher die Entladung begünstigt. Hierdurch entstanden Formen, welche zuweilen an die sonderbaren Lichtgebilde im Innern stark evacuirter Geissler'scher Röhren erinnerten. Es scheint mir nicht unmöglich, dass dort thatsächlich die Verdichtungen und Verdünnungen, welche durch den die Entladung begleitenden electrischen Wind (im Innern der Röhre) hervorgebracht werden, die Form jener Lichtgebilde wesentlich mit bestimmen.

Wurden die Conductoren der Influenzmaschine mit grösseren Leydnerflaschen verbunden, so gelang das Ausblasen der Funken erheblich weniger gut und bei genügender Capacität gar nicht mehr.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur leitete

ich den Luftstrom durch ein glühendes, etwa 4 m langes Eisenrohr, wodurch er genügend Wärme aufnahm, um einen entgegengehaltenen Holzspahn zu verkohlen. Die Wirkung war dieselbe. Bei Anwendung einer positiven Kugel und einer negativen Spitze wurde die Funkenentladung ausgelöscht und es trat Glimmentladung ein, indem sich die Kugel auf der von dem Luftstrahl getroffenen Stelle mit dichtem Glimmlicht bedeckte, während die negative Spitze einen kleinen Lichtpinsel aussandte. Beim Zusammenschieben der Electroden vereinigte sich letzterer mit dem Glimmlicht auf der positiven Kugel zu einer zusammenhängenden Lichtmasse, welche mit breiter Basis auf der Anode ruhte, mit kleiner auf der Kathode und sehr viel Aehnlichkeit mit der Lichtmasse zeigte, welche die Kohlenspitzen einer electrischen Lampe verbindet, wenn dieselben weit auseinander gezogen werden.

Bei Umkehrung der Pole gelang der Versuch nicht, vielmehr traten auch bei geringer Distanz Funken auf, welche nur durch den Luftstrom in viele einzelne Fäden aufgelöst wurden.

Bei Anwendung kalter statt heisser Luft bogen sich die Funken um den Luftstrahl herum.

Richtete man den Strom heisser Luft auf die Nadelspitze, so wurde der dort sich bildende Metaldampf in Form einer langen gelblichen Flamme weggeblasen, ähnlich wie die sogenannte Lichthülle bei Inductionsfunken, während die Funken selbst ungeändert blieben. Wie gross der Einfluss heisser Luft auf die Bildung des positiven Glimmlichtes ist, konnte auch durch folgenden Versuch erkannt werden. Als positive Electrode wurde ein grosses, mit glühenden Holzkohlen gefülltes Kohlenbecken gebraucht, als negative eine kleine Messingkugel. Trotz kräftigster Wirkung einer Influenzmaschine kam es nicht mehr zur Bildung von Funken, vielmehr wurde die ganze erzeugte Electricitätsmenge durch Glimmentladung entladen unter Bildung eines heftigen von der Kathode ausgehenden electrischen Windes, welcher das Kohlenfeuer, ähnlich wie Gebläsewind, lebhaft anfachte. Beim Wechsel der Pole wurden dagegen gewöhnliche, nur verhältnissmässig sehr lange blitzartige Funken erhalten,

welche von der Messingkugel durch das Feuer auf die Kohlen<sup>1)</sup> überschlugen.

### III. Die Wirkung der Selbstinduction bei electricischen Entladungen.

Befindet sich in dem Schliessungskreise einer Quelle hochgespannter Electricität eine Funkenstrecke, so tritt bei der plötzlichen Unterbrechung des Stromes im Momente des Erlöschens des Funkens eine sehr kräftige Selbstinduction ein, welche (auch bei Abwesenheit einer Drahtspirale) eine wesentlich höhere Spannung erzeugen kann als diejenige, welche von der Electricitätsquelle geliefert wird. Im Gegensatze zur Selbstinduction bei niederer Spannung und grosser Stromstärke, wobei man wegen der durch die Bildung des Lichtbogens an der Unterbrechungsstelle bedingten geringen Geschwindigkeit der Ausbildung des Extrastromes halber annehmen kann, dass die hohe Spannung<sup>2)</sup> der Selbstinduction an allen Punkten des Schliessungskreises gleichzeitig auftritt, ist hier anzunehmen, dass sie sich zunächst an der Funkenstelle ausbildet und von da nach beiden Seiten mit einer Geschwindigkeit annähernd gleich der des Lichtes fortschreitet. Befindet sich also beispielsweise die Funkenstrecke vor der einen Electrode einer Geissler'schen Röhre, so wird die eine Stromwelle unmittelbar in diese eintreten, während die andere zunächst den Generator der Electricität (etwa eine Influenzmaschine) durchlaufen muss und sich dort abschwächt oder völlig verliert. Man erkennt somit, dass eine einseitig eingeschaltete Funkenstrecke schon einzig der Selbstinduction wegen an der betreffenden Electrode die Stromintensität erhöhen muss, wie ich es früher aus anderen

1) Dass Holzkohle im glühenden Zustande ein guter Leiter wird, kann man leicht mit dem Strome einer grossen Accumulatorenbatte (wie sie zu electricischer Beleuchtung dient) zeigen. Bringt man die Poldrähte nebeneinander auf ein grosses kaltes Stück Holzkohle und erzeugt einen Lichtbogen, so kann man sie sehr weit auf der Kohle auseinanderziehen, da die zwischen befindliche Kohle glühend wird und die Leitung des Stromes übernimmt.

2) In diesem Falle aus gleichem Grunde nur bei Anwesenheit einer Drahtspirale auftretend.

Gründen vermuthete.<sup>1)</sup> Einige Versuche mit der grossen Influenzmaschine zeigten diese Wirkung sehr auffällig.

Zwischen zwei mit Seide überzogenen Scheiben wurde das oben beschriebene Doppelglimmen hergestellt. Schaltete man nun vor der positiven Scheibe eine kleine Funkenstrecke ein, so ging sofort die Entladung in Büschelentladung über derart, dass aus allen Poren des Seidenzeuges nahezu parallele Büschelstrahlen hervortraten, welche sich bis gegen die andere Electrode hin erstreckten.

Wurde der eine Conductor der Influenzmaschine mit einem ca. 3 m langen, mit Stanniol belegten Brett verbunden, der andere mit einem in etwa 15 cm Entfernung parallel dazu ausgespannten feinen Draht, so zeigte sich letzterer längs seiner ganzen Oberfläche mit Glimmlicht bedeckt, welches, wenn die Electrisirung positiv war, eine völlig zusammenhängende Hülle bildete, im entgegengesetzten Falle dagegen sich aus dicht aneinandergereihten Lichtpunkten zusammensetzte. Brachte man nun eine Nebenschliessung mit einer ca. 2 cm langen Funkenstrecke an, so änderte sich die Entladung sofort sehr auffällig. *War der Draht negativ, so besetzte er sich ringsum seiner ganzen Länge nach gleichmässig mit langen Büschelstrahlen (Fig. 6), war er positiv, so entstanden keine Büschel, dagegen kam er in sehr lebhafte Transversalschwingungen* offenbar infolge der wechselnden electrostatischen Anziehung durch das Brett, wobei das momentane Aufleuchten (Glimmen) in regelmässigen kleinen Intervallen sehr schön die aufeinanderfolgenden Schwingungszustände zur Anschauung brachte, wie Fig. 7 andeutet.

In welcher Weise die Wirkung der Selbstinduction hervortritt, ist selbstverständlich in erster Linie abhängig von dem Verlauf der Funkenentladung in der Funkenstrecke. Man konnte dies sehr gut erkennen, wenn die Conductoren der Influenzmaschine mit zwei grossen Leydener Flaschen verbunden wurden, deren äussere Belegungen durch einen Draht miteinander in Verbindung standen. Wurde letzterem eine kleine Rolle Guttapercha-Kupferdraht genähert, deren Enden etwa 2—3 cm voneinander abstanden, so sprangen

1) O. Lehmann, Molecularphysik 2. p. 256. 1889 u. Wied. Ann. 22. p. 311. 1884.

zwischen diesen Funken über in gleichem Takte, wie zwischen den Conductoren der Maschine. Liess man zwischen letzteren einen starken Luftstrom hindurchgehen, so folgten sich die Funken etwas langsamer und der Knall war lauter, die Länge der Inductionsfunken blieb aber ungeändert. Ersetzte man den kalten Luftstrom durch einen heissen, so wurde die Schlagweite der Inductionsfunken erheblich reducirt. Brachte man gar eine Flamme zwischen die Conductoren, so erschien die Induction fast völlig aufgehoben.

In ähnlicher Weise mag die durch den Funken selbst erzeugte Wärme wirken. Vergrössert man die Capacität der angewandten Flaschen, so steigt zunächst die Schlagweite der Inductionsfunken bis zu einem Maximum, nimmt dann wieder ganz beträchtlich ab, sodass also die vermehrte Stromintensität durch die verminderte Schnelligkeit der Oeffnung des Stromes wirkungslos gemacht wird.

#### IV. Das Leuchten electrodenloser Röhren durch Influenz und Induction.

Zur Bestimmung des Entladungspotentialgefälles benutzte ich früher<sup>1)</sup> electrodenlose Röhren oder Kugeln, welche einem Conductor soweit genähert wurden, bis beim plötzlichen Entladen desselben das verdünnte Gas im Inneren des Gefässes zum Leuchten kam. Dieses Leuchten wurde als Folge der Influenz aufgefasst, derart, dass beim Laden des Conductors allmähliche Scheidung der Electricitäten im Inneren der Röhre eintrat, beim plötzlichen Entladen Wiedervereinigung unter Lichtentwicklung. Bei der grossen Schnelligkeit der Entladung in der Funkenstrecke erscheint es nun wohl möglich, dass auch direct durch Induction ein Leuchten solcher Röhren eintreten kann, wie es schon Hittorf nachzuweisen versuchte. Da mir Hittorf's Versuche nicht ganz beweisend schienen<sup>2)</sup>, benutzte ich die eben erwähnte Anordnung von zwei Leydener Flaschen zu weiteren Untersuchungen. Der die äusseren Belege *A*, *B* (Fig. 8) verbindende Draht wurde durchgeschnitten und die Enden (*a*, *b*) soweit voneinander entfernt, dass keine Funken übersprangen. Nun wurde eine

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 231.

2) O. Lehmann, l. c. p. 236. 1889. Vgl. ferner: Föppl, *Wied. Ann.* 33. 492. 1888.



evacuirte Uranglaskugel (c) an einem isolirenden Griff an verschiedene Stellen der Drähte gebracht, während zwischen den Conductoren (C, D) beständig Funken überschlugen. Der Erfolg war der erwartete. Die Kugel leuchtete auf, um so heller, je näher dem Ende und am hellsten zwischen den beiden Drahtenden. Aus der verschiedenen Beschaffenheit des Lichtes an beiden Drähten war ersichtlich, dass es sich um Entladungen von bestimmter Richtung handelte.

Wurde eine ringförmig in sich geschlossene Röhre (dd) zwischen die beiden entsprechend halbkreisförmig gebogenen Drähte gelegt, so leuchtete sie nur schwach. Wurden nun aber die Drahtenden a, b metallisch verbunden, so hörte das Leuchten der Uranglaskugeln sofort völlig auf, die kreisförmige Röhre dagegen erstrahlte in sehr hellem weissen Lichte. Es ist klar, dass dieses Licht durch Induction, nicht durch Influenz erzeugt sein musste, denn letztere war im ersten Falle stärker, das Leuchten dagegen schwächer.

Wurde statt der einen Drahtschleife eine aus etwa 50 Windungen Guttapercha-Kupferdraht bestehende Spirale zur Verbindung der äusseren Flaschenbelege benutzt und die ringförmige Röhre durch eine spiralförmige von etwa 25 cm Windungsdurchmesser mit 10 Windungen, so war das durch Induction erzeugte Licht ausserordentlich intensiv und erfüllte die ganze (in sich zurücklaufende) Röhre, wenn diese der Drahtspirale hinreichend genähert war. Wurde sie in grösseren Abstand gebracht, so wurden nur die nächsten Windungen leuchtend. Hieraus geht hervor, dass es nicht etwa nöthig ist, dass die Röhre in sich selbst zurücklaufe, wenn sie durch Induction leuchtend werden soll, *dass es vielmehr zur Erzeugung der leuchtenden Entladung völlig ausreicht, wenn an der betreffenden Stelle die inducirte electromotorische Kraft gleich dem Entladungspotentialgefälle ist.* Vielleicht ist hiermit ein neues Mittel gegeben, das letztere zu bestimmen.<sup>1)</sup>

Karlsruhe, den 14. Sept. 1891.

1) In einem beliebigen Dielectricum, z. B. der Glaswand der Röhre, kann die inducirte electromotorische Kraft nur dielectriche Verschiebung hervorrufen. Insofern diese aber selbst wieder inducirend wirkt, können möglicherweise Störungen eintreten. Vgl. übrigens G. Jaumann, Sitzb. d. Wien. Ak. 97. IIa. 765. 1888.

zwischen diesen Funken über in gleichem Takte, wie zwischen den Conductoren der Maschine. Liess man zwischen letzteren einen starken Luftstrom hindurchgehen, so folgten sich die Funken etwas langsamer und der Knall war lauter, die Länge der Inductionsfunken blieb aber ungeändert. Ersetzte man den kalten Luftstrom durch einen heissen, so wurde die Schlagweite der Inductionsfunken erheblich reducirt. Brachte man gar eine Flamme zwischen die Conductoren, so erschien die Induction fast völlig aufgehoben.

In ähnlicher Weise mag die durch den Funken selbst erzeugte Wärme wirken. Vergrössert man die Capacität der angewandten Flaschen, so steigt zunächst die Schlagweite der Inductionsfunken bis zu einem Maximum, nimmt dann wieder ganz beträchtlich ab, sodass also die vermehrte Stromintensität durch die verminderte Schnelligkeit der Oeffnung des Stromes wirkungslos gemacht wird.

#### IV. Das Leuchten electrodenloser Röhren durch Influenz und Induction.

Zur Bestimmung des Entladungspotentialgefälles benutzte ich früher<sup>1)</sup> electrodenlose Röhren oder Kugeln, welche einem Conductor soweit genähert wurden, bis beim plötzlichen Entladen desselben das verdünnte Gas im Inneren des Gefässes zum Leuchten kam. Dieses Leuchten wurde als Folge der Influenz aufgefasst, derart, dass beim Laden des Conductors allmähliche Scheidung der Electricitäten im Inneren der Röhre eintrat, beim plötzlichen Entladen Wiedervereinigung unter Lichtentwicklung. Bei der grossen Schnelligkeit der Entladung in der Funkenstrecke erscheint es nun wohl möglich, dass auch direct durch Induction ein Leuchten solcher Röhren eintreten kann, wie es schon Hittorf nachzuweisen versuchte. Da mir Hittorf's Versuche nicht ganz beweisend schienen<sup>2)</sup>, benutzte ich die eben erwähnte Anordnung von zwei Leydener Flaschen zu weiteren Untersuchungen. Der die äusseren Belege *A*, *B* (Fig. 8) verbindende Draht wurde durchschnitten und die Enden (*a*, *b*) soweit voneinander entfernt, dass keine Funken übersprangen. Nun wurde eine

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 231.

2) O. Lehmann, l. c. p. 236. 1859. Vgl. ferner: Föppl, *Wied. Ann.* 33. 492. 1888.

evacuirte Uranglaskugel (c) an einem isolirenden Griff an verschiedene Stellen der Drähte gebracht, während zwischen den Conductoren (C, D) beständig Funken überschlugen. Der Erfolg war der erwartete. Die Kugel leuchtete auf, um so heller, je näher dem Ende und am hellsten zwischen den beiden Drahtenden. Aus der verschiedenen Beschaffenheit des Lichtes an beiden Drähten war ersichtlich, dass es sich um Entladungen von bestimmter Richtung handelte.

Wurde eine ringförmig in sich geschlossene Röhre (dd) zwischen die beiden entsprechend halbkreisförmig gebogenen Drähte gelegt, so leuchtete sie nur schwach. Wurden nun aber die Drahtenden a, b metallisch verbunden, so hörte das Leuchten der Uranglaskugeln sofort völlig auf, die kreisförmige Röhre dagegen erstrahlte in sehr hellem weissen Lichte. Es ist klar, dass dieses Licht durch Induction, nicht durch Influenz erzeugt sein musste, denn letztere war im ersten Falle stärker, das Leuchten dagegen schwächer.

Wurde statt der einen Drahtschleife eine aus etwa 50 Windungen Guttapercha-Kupferdraht bestehende Spirale zur Verbindung der äusseren Flaschenbelege benutzt und die ringförmige Röhre durch eine spiralförmige von etwa 25 cm Windungsdurchmesser mit 10 Windungen, so war das durch Induction erzeugte Licht ausserordentlich intensiv und erfüllte die ganze (in sich zurücklaufende) Röhre, wenn diese der Drahtspirale hinreichend genähert war. Wurde sie in grösseren Abstand gebracht, so wurden nur die nächsten Windungen leuchtend. Hieraus geht hervor, dass es nicht etwa nöthig ist, dass die Röhre in sich selbst zurücklaufe, wenn sie durch Induction leuchtend werden soll, dass es vielmehr zur Erzeugung der leuchtenden Entladung völlig ausreicht, wenn an der betreffenden Stelle die inducirte electromotorische Kraft gleich dem Entladungspotentialgefälle ist. Vielleicht ist hiermit ein neues Mittel gegeben, das letztere zu bestimmen.<sup>1)</sup>

Karlsruhe, den 14. Sept. 1891.

1) In einem beliebigen Dielectricum, z. B. der Glaswand der Röhre, kann die inducirte electromotorische Kraft nur dielectriche Verschiebung hervorrufen. Insofern diese aber selbst wieder inducirend wirkt, können möglicherweise Störungen eintreten. Vgl. übrigens G. Jaumann, Sitzb. d. Wien. Ak. 97. IIa. 765. 1888.

IV. *Ueber eine neue Methode zur Bestimmung  
von Dielectricitätsconstanten;  
von A. Elsas.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 9–10.)

In einer von Hrn. H. F. Weber angeregten Promotionsarbeit hat Hr. A. Palaz gezeigt, dass sich die Capacitäten zweier Condensatoren vergleichen und folglich die Dielectricitätsconstanten von Isolatoren messen lassen, indem man in der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückencombination zwei aneinanderstossende Zweige aus den Condensatoren nebst den nöthigen Verbindungsdrähten, die beiden anderen Zweige aus inductionsfreien metallischen Widerständen bestehen lässt, als Stromquelle eine Inductionsrolle benutzt und mittelst des Telephons das Verschwinden des Stromes in der Brücke beobachtet.<sup>1)</sup>

Eine neue Anwendung des Telephons bei der Bestimmung von Dielectricitätsconstanten hat Hr. A. Winkelmann bekannt gemacht.<sup>2)</sup> Zwei Plattencondensatoren, welche eine Platte gemeinsam haben, also aus drei parallelen Platten bestehen, werden bei dieser Methode durch Verschieben einer Platte gleich gemacht. Die beiden Condensatoren gemeinsame mittlere Platte wird mit dem einen Pol eines Inductoriums verbunden, dessen anderer Pol mit der Erde verbunden ist, während an die Endplatten ein Telephon angeschlossen wird, dessen Schweigen anzeigt, dass die Condensatoren gleiche Ladungen erhalten und folglich gleiche Capacität besitzen.

Bei der Bestimmung des specifischen Inductionsvermögens eines festen, in Plattenform vorliegenden Körpers bringt Winkelmann die dielectricische Platte zwischen das eine Plattenpaar des Doppelcondensators, gleicht ab und misst so-

1) A. Palaz, *Recherches expérimentales sur la capacité inductive spécifique de quelques diélectriques*. 1886. (Zürcher Dissertation).

2) A. Winkelmann, *Wied. Ann.* 38. p. 161. 1889.

dann die Verschiebung, welche man nach Fortnahme des zu untersuchenden Isolators der einen äusseren Condensatorplatte geben muss, um nochmals die Abgleichung zu erreichen.

Aus der Verschiebung  $x$  der Condensatorplatte und der Dicke  $d$  der dielectricischen Platte leitet sich die Dielectricitätsconstante  $D$  folgendermaassen ab. Ausser der dielectricischen Zwischenschicht enthält der Condensator, in welchem sich diese befindet, nach der ersten Abgleichung noch eine Luftschicht, deren Dicke  $\delta$  sei. Da die dielectricische Platte einer Luftschicht von der Dicke  $d/D$  äquivalent ist, würde also eine Luftschicht von der Dicke  $\delta + d/D$  dem anderen Condensator das Gleichgewicht halten; nach dem Herausnehmen des festen Isolators wird dies Gleichgewicht aber bewirkt durch eine Luftschicht, deren Dicke  $\delta + d - x$  ist, woraus folgt, dass  $d/D = d - x$  sein muss und dass die Dielectricitätsconstante  $D = d/(d - x)$  ist. Wir haben hierbei angenommen, dass die äussere Platte desjenigen Condensators verschoben wurde, in welchem sich der feste Isolator befand, dass also der andere Condensator unverändert blieb.

Zur Ermittlung der Dielectricitätsconstanten von Flüssigkeiten bringt Winkelmann einen geeigneten parallelepipedischen Glastrog zwischen die Platten des einen Condensators. Ist  $d$  die Dicke der Luftschicht zwischen den Glasplatten, die durch directe Messungen zu ermitteln ist, so muss der Abstand der Condensatorplatten nach Einfüllung der Flüssigkeit um eine solche Grösse verändert werden, dass  $d/D + x = d$  wird, wenn wieder die Abgleichung erreicht werden soll. Somit hat man wieder die Formel  $D = d/(d - x)$  für die Dielectricitätsconstante. Wegen der Durchbiegung, welche die Glasplatten des Troges durch den Flüssigkeitsdruck erleiden, darf indessen die Dicke der Flüssigkeitsschicht nicht gleich der Dicke der Luftschicht des leeren Troges gesetzt werden; dadurch wird es nöthig, eine Correction zu ermitteln, was als ein Uebelstand betrachtet werden muss.

Die von Palaz angewandte Methode gestattet die Benutzung eines metallischen Gefässes als Condensator, welches so gestaltet werden kann, dass eine Formveränderung durch den Druck der Flüssigkeit nicht stattfindet. Palaz bildete

den Condensator aus zwei unten geschlossenen Messingcylindern von verschiedenem Durchmesser, von denen der engere in den weiteren gestellt wurde, natürlich unter Verhinderung der Berührung, was durch passend angebrachte Hartgummistückchen bewirkt wurde. Die Capacität  $C_1$  des von beiden Cylindern gebildeten Luftcondensators wird zunächst mit der Capacität  $C$  eines Hilfscondensators verglichen. Das Telephon schweigt, wenn die Capacitäten  $C_1$  und  $C$  sich umgekehrt verhalten wie die Widerstände  $W_1$  und  $W$ . Füllt man dann das Condensatorgefäß mit der dielectricischen Flüssigkeit, wodurch seine Capacität  $C_1 D$  wird, so ergibt eine neue Vergleichung mit dem Hilfscondensator die Gleichung  $C:C_1 D = W_2:W$ , und es ist demnach die Dielectricitätsconstante  $D = W_1/W_2$ .

Somit ist das Verfahren im Princip sehr einfach; jedoch bringt es praktische Schwierigkeiten mit sich, dass die Widerstände nicht so klein sein dürfen, wie man sie bei den zu Widerstandsbestimmungen dienenden Messdrähten gewöhnlich anwendet, und dass sie vollkommen inductionsfrei sein müssen, was selbst bifilar gewickelte Widerstandsrollen nicht immer sind. Palaz hat Siemens'sche Widerstandskästen nicht brauchbar gefunden und deshalb lange Drähte an einer Zimmerwand geradlinig ausgespannt. Als ein Mangel erscheint es ferner, dass die Methode nicht auf feste Körper anwendbar ist.

Das Verfahren, welches ich im Folgenden beschreiben werde, gestattet, wie das Winkelmann'sche, die Dielectricitätsconstante von festen Körpern und von Flüssigkeiten zu bestimmen. Dabei gewährt es den Vortheil, dass zwei getrennte, beliebig gestaltete Condensatoren gleich gemacht werden können, und dass — ausser meinem Differentialinductor — nur solche Apparate und Hilfsmittel dabei verwendet werden, welche in jedem einigermaassen gut bestellten physikalischen Laboratorium für andere Zwecke vorhanden sind.

Den Differentialinductor und seine Anwendung zur Bestimmung des Widerstandes inductionsfreier Drähte und electrolytischer Flüssigkeiten habe ich früher ausführlich

beschrieben.<sup>1)</sup> Da die auf gleiche Capacität zu bringenden Condensatoren gerade so mit dem Apparat und einem Telephon verbunden werden, wie zwei abzugleichende Widerstände, wird also ein näheres Eingehen auf die Construction und die Theorie des Inductors überflüssig sein.

Das Schema der Verbindungen wird durch Fig. 3 dargestellt. Durch die Condensatoren  $C_1$  und  $C_2$  gehen wegen der Gleichheit der inducirten Differentialwickelungen  $A_1 E_1$  und  $A_2 E_2$  gleich starke Wechselströme hindurch, wenn ihre Capacitäten gleich sind, und wenn ausserdem die Zweige der Strombahn, in denen die Condensatoren sich befinden, gleichen Widerstand und gleiche Capacität besitzen. Der Telephonzweig aber ist unter denselben Bedingungen stromlos. Nun ist eine Selbstinduction in den Zweigen I und II nicht vorhanden, wenn wir nur kurze Verbindungsdrähte zur Herstellung der Stromkreise benutzen; auch dürfen wir praktisch die Widerstände dieser Zweige als gleich, weil unendlich gross, betrachten, wenn die Dielectrica der Condensatoren vollkommene Isolatoren sind. In diesem Falle ist also die Gleichheit der Stromintensität in beiden Zweigen lediglich durch die Gleichheit der Capacitäten bedingt.

Zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten fester Körper bedarf man folgender Apparate: Im Zweige I einen unveränderlichen Condensator, etwa eine kleine Glasplatte mit Stanniolbelegen oder eine kleine Leydener Flasche oder dergleichen; im Zweige II einen Kohlrausch'schen Condensator, dessen bewegliche Platte man verschiebt, um die Abgleichung zu machen; ausserdem eine Einrichtung, um die Verschiebung dieser Platte zu messen. Ich habe, nachdem ich verschiedene Vorkehrungen zu diesem Zwecke probirt hatte, es zweckmässig gefunden, ein Glasstäbchen auf die hölzerne Fussplatte der verschiebbaren Condensatorplatte mit dieser parallel aufzukitten, sodass sein Ende über die Kante der Fussplatte herausragte, dann auf diesen freien Ende ein in  $\frac{1}{10}$  mm getheiltes Glasmikrometer zu befestigen und dessen Theilung durch eine kleine fest aufgestellte Lupe mit Faden zu betrachten, welche so stark vergrössert, dass

1) A. Elsas, Wied. Ann. 42. p. 165. 1891.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.



man bequem hundertstel Millimeter abschätzen kann. Am bequemsten liess sich die Verschiebung messen, wenn ich ein in einem Schlitten mittelst einer starken Mikrometerschraube von 1 mm Ganghöhe verschiebbares Mikroskop mit Faden zur Beobachtung der Theilung des Glases benutzte.

Nach Aufstellung der Apparate werden zunächst die Platten des Verschiebungscondensators auseinandergezogen, damit man die an einem geeigneten Stativ aufgehängte dielectricische Platte dazwischen bringen kann. Man wird sie möglichst nahe an die feststehende Condensatorplatte heranbringen und sie dieser parallel machen. Hat man dann den Inductor in Thätigkeit gesetzt (ein Daniell-Element genügt zum Betriebe), so verschiebt man mit der einen Hand die bewegliche Condensatorplatte, während die andere das Telephon ans Ohr drückt, bis der Ton verschwindet. Nach erreichter Abgleichung brachte ich bei der zuletzt erwähnten Ablese-Einrichtung mittelst der Schraube den Faden des Mikroskops über einen mit Merkzeichen versehenen Theilstrich des Glasmaassstabes. Nunmehr konnte ich die Einstellung der Condensatorplatte beliebig oft wiederholen, ohne die Schraube wieder anzurühren. Man sieht leicht, dass die Abweichungen des markirten Theilstriches vom Mikroskopfaden jedesmal die Stellung der Platte erkennen liessen und dass der Mittelwerth sämmtlicher Abweichungen zur Ablesung an der Schraube hinzuaddirt resp. davon subtrahirt werden musste. Die Ermittlung der Einstellung nach Wegnahme der dielectricischen Platte erfolgt natürlich in derselben Weise. Die Differenz der beiden corrigirten Ablesungen an der Schraube gibt die Verschiebung  $x$  der Condensatorplatte, ausser welcher nur noch die mittlere Dicke  $d$  der dielectricischen Platte bestimmt werden muss, da die Grösse  $d - x$  hier wie bei der Methode von Winkelmann (und der älteren von Gordon) die Dicke der Luftschicht ist, welche den Isolator äquivalent ersetzt. Auch bei unserem Verfahren bestimmt sich demnach die Dielectricitätsconstante aus der Gleichung  $D = d/(d - x)$ .

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten sind zwei Verschiebungsbestimmungen nothwendig, aber sonst keine Messungen. Der Flüssigkeitscondensator — etwa ein Messing-

gefäss, wie es Palaz angewandt hat, oder eine horizontal liegende Metallplatte mit Rand, über welcher eine andere Metallplatte horizontal aufgehängt ist, oder sonst eine zweckdienliche Einrichtung — werde mit dem Verschiebungscondensator in den einen Differentialzweig gebracht, während man in den anderen einen Hilfscondensator (Glasplatte mit Stanniolbelegen oder dergleichen) bringt, der eine etwas kleinere Capacität hat, als der leere Flüssigkeitscondensator. Mittelst des Verschiebungscondensators müssen nun drei Abgleichungen vorgenommen werden: 1) bei leerem Flüssigkeitscondensator, 2) nach Einfüllung der Flüssigkeit, 3) nach Ersetzung des Flüssigkeitscondensators durch einen kurzen Draht. Die ganze Verschiebung der beweglichen Platte nach der ersten Einstellung gibt dann offenbar die Entfernung der Platten an, bei welcher der Verschiebungscondensator den leeren, d. h. den Luft enthaltenden, Flüssigkeitscondensator ersetzt; die letzte Verschiebung, nach der zweiten Einstellung, liefert ebenso die Entfernung  $x_2$  der Platten, bei welcher die Capacität des Verschiebungscondensators der Capacität des gefüllten Flüssigkeitscondensators gleich ist. Der Quotient  $x_1/x_2$  aber ergibt, wie leicht ersichtlich, die gesuchte Dielectricitätsconstante  $D$  der Flüssigkeit.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass man die drei Einstellungen des Verschiebungscondensators nicht aus je einer Beobachtung entnehmen darf, sondern jedesmal eine Combination von mehreren Beobachtungen machen muss. Ausserdem empfiehlt es sich, bei der Untersuchung von Flüssigkeiten sowohl, wie von festen Körpern, eine zweite, dritte ... Beobachtungsreihe nach Abänderung des Hilfscondensators zu machen, damit man verschiedene unabhängige Bestimmungen der Dielectricitätsconstanten erhält. Deshalb ist es zweckmässig, den Hilfscondensator veränderlich zu machen. Einen veränderlichen Glascondensator habe ich z. B. hergestellt, indem ich zwischen zwei kleine Glasplatten von gleicher Grösse ein auf beiden Seiten mit Stanniol beklebtes drittes Glasplättchen legte und die beiden gleichen Platten erst an einer Kante durch einen aufgeklebten Streifen von paraffinirtem Papier miteinander verband und dann aussen mit Stanniol belegte. Ein Gummiband hält die Platten

genügend fest, gestattet aber, die mittlere Platte mehr oder weniger herauszuziehen und dadurch die Capacität des Condensators zu verändern. Um die Condensatoren genügend von den Experimentirtischen zu isoliren, benutzte ich in der Regel Paraffinscheiben als Unterlagen.

Es ist selbstverständlich, dass die Genauigkeit der Abgleichungen von der Capacität der Condensatoren abhängig ist. Der Differentialinductor ist darauf eingerichtet, dass die mittleren Fehler der Messungen am kleinsten werden, wenn nach der Abgleichung gegen den Hilfscondensator eine Luftschicht von 3 bis 6 mm Dicke sich zwischen den Platten des Verschiebungscondensators befindet. Bei kleinerem Abstände der Platten wird der Ton des Telephons bei der Einstellung auf das Minimum in der Regel nicht leise genug, dass man eine geringe Aenderung seiner Intensität scharf beobachten könnte; bei grösserem Plattenabstände dagegen kann man denselben um mehrere Hundertstel Millimeter verändern, ohne eine Aenderung des sehr leisen Tonminimums zu bemerken. Man wird demnach gut thun, dem Hilfscondensator eine solche Capacität zu geben, dass er dem Verschiebungscondensator bei 3 bis 6 mm Plattenabstand das Gleichgewicht hält.

Um eine Uebersicht über die erreichbare Empfindlichkeit der Einstellungen zu geben, theile ich zunächst eine Beobachtungsreihe mit, bei der der Plattenabstand des Verschiebungscondensators etwa 5 mm betrug. Es wurde bei der Abgleichung zunächst der Faden des Mikroskops über den markirten Theilstrich des Glasmaassstabes nach der ersten Einstellung gebracht; darauf machte ich neun neue Einstellungen und beobachtete jedesmal die Abweichung von der ersten Einstellung. Die erste Columnne gibt diese Abweichungen in Hunderttheilen eines Millimeters, das arithmetische Mittel daraus die an der ersten Einstellung anzubringende Correctur. Die zweite Columnne enthält die für die Fehlerrechnung zu Grunde zu legenden Differenzen  $\delta$ , die dritte die Fehlerquadrate.

Abweichungen	$\delta$	$\delta^2$
0	- 1,3	1,69
- 2	- 3,3	10,89
+ 3	+ 1,7	2,89
+ 5	+ 3,7	13,69
- 4	- 5,3	28,09
+ 8	+ 6,7	44,89
- 2	- 5,3	10,89
+ 6	+ 4,7	22,09
+ 4	+ 2,7	7,29
- 5	- 6,3	39,69
Correction + 1,3		$S = 162,10$

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt demnach:

$$\sqrt{\frac{162,10}{9}} = \sqrt{18,01} = \pm 4,24,$$

der mittlere Fehler des Mittelwerthes:

$$\sqrt{\frac{162,10}{10 \cdot 9}} = \sqrt{1,80} = \pm 1,34,$$

und die wahrscheinlichen Fehler sind:

für die Einzelmessung  $\pm 0,028$  mm,

für den Mittelwerth  $\pm 0,009$  mm.

Es addiren sich aber bei jeder Bestimmung der Dielectricitätsconstanten eines festen Körpers mehrere Beobachtungsfehler, da wir zwei Einstellungen zu machen haben, um die Verschiebung  $x$  abzuleiten, und ausserdem die Bestimmung der mittleren Dicke der zu untersuchenden Platte mit einem Fehler behaftet sein wird. Da die Differenz  $d - x$  im Nenner der Formel für  $D$  vorkommt, kann demnach der Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Endresultat bedeutend werden, wenn  $d - x$  sehr klein ist. Es wird aber diese Grösse nur dann sehr klein, wenn entweder die zu untersuchende Platte sehr dünn ist oder wenn ihre Dielectricitätsconstante gross ist. Da  $d - x = d/D$  ist, muss man die Platten um so dicker wählen, je grösser  $D$  ist, womöglich so dick, dass  $d - x$  etwa 3 bis 5 mm wird (weil dann die Genauigkeit der Einstellungen am grössten ist). Man sieht also, dass man z. B. eine Substanz mit der Dielectricitätsconstanten 5 in Form einer Platte von 15 bis 25 mm Dicke untersuchen müsste, um die grösste Genauigkeit zu erreichen. In der Praxis aber wird es nur selten möglich sein, die Dicke der Platten willkürlich zu bestimmen.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten wird man dem leeren Condensatorgefäß eine solche Capacität geben, dass es durch den Verschiebungscondensator bei 4 bis 5 mm Plattenabstand ersetzt wird. Die Bestimmungen werden dann um so genauer, je kleiner die Dielectricitätsconstante der Flüssigkeit ist.

Im Folgenden theile ich eine Reihe von Untersuchungen über die Dielectricitätsconstante fester Körper mit, um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen. Von Messungen an Flüssigkeiten gebe ich nur eine einzige. Umfangreichere Untersuchungen, die im physikalischen Institut der hiesigen Universität durchgeführt wurden, sollen nächstens in einer Inauguraldissertation veröffentlicht werden.

Zur Erläuterung der Tab. I bemerke ich zunächst, dass die Dicke der isolirenden Platten mit Hülfe einer Mikrometerschraube und eines Tasters an verschiedenen Stellen gemessen und aus den Messungen die mittlere Dicke abgeleitet wurde. Die Platten waren stets erheblich grösser, als die Condensatorplatten, die einen Durchmesser von 15 cm haben.

Für jede Platte wurde die Dielectricitätsconstante in drei voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen bestimmt. Die Einstellungen, deren Differenz die Verschiebung  $x$  ist, sind ferner bei jeder Beobachtungsreihe als Mittel aus einer grösseren Anzahl von Abgleichungen abgeleitet worden.

Die beiden in der Tabelle (p. 663) aufgeführten Glimmerplatten habe ich von der Glimmerwaarenfabrik Landsberg und Ollendorff in Frankfurt a. M. erhalten. Die dünnere derselben,  $18 \times 22$  cm gross, ist von seltener Homogenität und Reinheit. Selbst dicke Platten dieses ostindischen Glimmers erscheinen nur schwach röthlich gefärbt, während das Material der zweiten Platte, das australischen Ursprunges ist, auch in dünnen Blättern merklich grün ist. Da die von verschiedenen Autoren angegebenen Werthe für die Dielectricitätsconstante des Glimmers stark voneinander abweichen, erschien es mir wünschenswerth, zu untersuchen, ob die Differenzen von Verschiedenheiten des Materiales herrühren können.

Tabelle I.

Substanz	Dicke <i>d</i> in mm	Verschie- bung <i>x</i> in mm	Dielectrici- tätscon- stante <i>D</i>	Mittel- werth von <i>D</i>	Dielectricitäts- constante nach ande- ren Beobachtern
1) Spiegel- glas	6,99	6,041 6,067 6,053	7,35 7,57 7,46	7,46	5,83 Schiller <sup>1)</sup> 6,10 Wüllner <sup>2)</sup> 6,46 7,11 Winkelmann <sup>3)</sup> 7,57 6,88 Donle <sup>4)</sup>
2) "	4,23	3,643 3,685 3,621	7,21 7,76 6,94	7,30	
3) "	3,99	3,370 3,355 3,385	6,44 6,28 6,59	6,44	
4) Hart- gummi	6,52	4,250 4,246 4,238	2,872 2,867 2,857	2,865	2,56 Wüllner <sup>2)</sup> 3,15 Boltzmann <sup>5)</sup> 3,48 Winkelmann <sup>3)</sup> 2,72
5) Glimmer	0,233	0,188 0,192 0,195	5,18 5,68 6,13	5,66	5 Jenkin <sup>6)</sup> 4,6—8,0 C. Curie <sup>7)</sup> 6,64 Klemenčič <sup>8)</sup>
6) "	0,424	0,352 0,357 0,350	5,83 6,34 5,74	5,97	
7) Celluvert hart, grau	3,02	0,475 0,485 0,50	1,187 1,191 1,198	1,192	
8) Celluvert, hart, roth	2,85	0,888 0,855 0,874	1,452 1,429 1,442	1,441	
9) Celluvert, hart, schwarz,	1,71	0,802 0,810 0,805	1,883 1,900 1,889	1,891	
10) Celluvert, biegsam, roth	6,83	4,32 4,21 4,25	2,72 2,61 2,65	2,66	

1) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874

2) Wüllner, Experimentalphysik. 4. Aufl. 4. p. 333.

3) Winkelmann, l. c. p. 165.

4) Donle, Wied. Ann. 40. p. 307. 1890.

5) Boltzmann, Wien. Ber. II. Abth. 67. p. 17. 1873; 70. p. 339. 1875.

6) Jenkin. Electricity and magnetism. London 1873. p. 97.

7) C. Curie, Lum. électr. 29. p. 127. 1883.

8) Klemenčič, Wien. Ber. II. Abth. 96. p. 807. 1887.

Das als „Celluveit“ bezeichnete Material wird von der Londoner Firma L. Moll, Eszen und Co. für technische Zwecke als Ersatz für Guttapercha und Hartgummi in den Handel gebracht. Namentlich die harte Sorte dieser „neuen verbesserten amerikanischen Fiber“ wird als unübertrefflicher electrischer Nichtleiter gerühmt. In der That haben die Platten, welche mir der Vertreter der Firma, Hr. A. Emter in Berlin, mit dankenswerther Bereitwilligkeit zur Untersuchung gab, eine auffallend kleine Dielectricitätsconstante. Ich kenne keinen anderen festen Körper, bei dem sie ebenso klein ist. Die Dielectricitätsconstante der als biegsam bezeichneten Sorte ist dagegen nur wenig kleiner als diejenige des Hartgummis.

Einen Flüssigkeitscondensator stellte ich aus zwei Messingbechern her, welche zu einer zerlegbaren Leydener Flasche gehören. Der weitere Becher wurde auf eine Paraffinplatte gestellt, der engere an einem Stativ wohl isolirt aufgehängt, sodass er freischwebend in ersterem hing. Die Dielectricitätsconstante von Terpentinöl bestimmte ich mit diesem Gefäß dreimal bei einer Temperatur von 17 bis 18° C. Nach jeder Beobachtungsreihe wurden die Becher geleert und sorgfältig gereinigt, weil die Flüssigkeit sich bei längerem Gebrauch merklich verändert und deshalb jedesmal erneuert werden muss.

Tabelle II.

Substanz	Verschiebung $x_1$ in mm	Verschiebung $x_2$ in mm	Dielectricitätsconstante $D$	Mittelwerth von $D$	$D$ nach anderen Beobachtern
Terpentinöl	3,758	1,678	2,239	2,235	2,22 Silow <sup>1)</sup>
	3,648	1,630	2,238		2,26 Wüllner <sup>2)</sup>
	3,864	1,734	2,228		2,22 Winkelmann <sup>3)</sup>

In einer Arbeit über electrische Wellen in offenen Strombahnen<sup>4)</sup> habe ich eine Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten angedeutet, welche im Princip noch einfacher ist, als die Anwendung des Differentialinductors zu diesem Zweck.

Man denke sich zwei Condensatoren  $C_1$  und  $C_2$  einer-

1) Silow, Pogg. Ann. 156. p. 389. 1875.

2) Wüllner, l. c. p. 333.

3) Winkelmann, l. c. p. 171.

4) A. Elsas, Wied. Ann. 41. p. 833. 1890.



seits durch einen kurzen Draht  $D$ , andererseits durch ein Telephon miteinander (Fig. 10) und die Mitte des Drahtes  $D$  mit dem einen Pol einer kleinen Inductionsspirale  $J$  verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist. Es verzweigt sich dann beim Oeffnen oder Schliessen des inducirenden Stromes eine electriche Welle durch die Condensatoren. Das Telephon wird dabei von zwei entgegengesetzt gerichteten Wellen durchflossen, welche es zum Tönen bringen, wenn der inducirende Strom periodisch geöffnet und geschlossen wird und wenn die Condensatoren ungleiche Capacität haben. Sind aber die Capacitäten abgeglichen und vertheilt sich daher die Inductionswelle mit gleicher Stärke in die beiden Hälften der Strombahn, so heben sich die Wirkungen der beiden Wellen im Telephon auf.

Die Abgleichung der Condensatoren fällt indessen nicht so genau aus, wie bei der Anwendung des Differentialinductors. Es liegt das an dem Umstande, dass der Ton des Telephons nicht vollständig erlischt oder ein gut bestimmtes Minimum erkennen lässt.

Ich habe gleichwohl viele der oben mitgetheilten Versuche wiederholt, indem ich die beiden Wicklungen meines Differentialinductors hintereinander schaltete und die nöthigen Aenderungen der Verbindungen traf, sonst aber alles möglichst unverändert liess. Die Abweichungen der so bestimmten Dielectricitätsconstanten von den mitgetheilten Werthen waren nie bedeutender, als man nach der Grösse der Beobachtungsfehler erwarten musste, weshalb ich eine Mittheilung der Zahlen als nicht erforderlich betrachtete. Unter günstigen Umständen, also bei genügender Schichtdicke und kleiner Dielectricitätsconstante der zu untersuchenden Substanz, liess sich die Constante auf etwa 1 Proc. genau bestimmen. In Ermangelung eines Differentialinductors wird man sich also recht wohl der sehr einfachen Versuchsanordnung bedienen können. Hrn. E. Lecher's Methode, bei welcher statt des Telephons ein Quadrantelectrometer als Nullapparat angewendet wird<sup>1)</sup>, liefert jedenfalls keine grössere Genauigkeit.

Marburg, im August 1891.

1) E. Lecher, Wied. Ann. 42. p. 149. 1891.

## V. Ueber Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons; von A. Elsas.

Hr. M. Wien hat gelegentlich der Beschreibung eines optischen Apparates<sup>1)</sup>, der das Telephon bei Widerstandsmessungen ersetzen soll, die Ansicht geäußert, dass die Anwendung des Hörtelephons in der Brücke der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination bedenklich sei. Diese Ansicht wird begründet mit der Thatsache, dass bei der Messung nach der Methode von F. Kohlrausch bestleitende verdünnte Schwefelsäure einen um  $\frac{1}{2}$  Procent kleineren Widerstand zeigte, als bei der Bestimmung mit dem optischen Telephon in der Brücke.

„Um diese Differenzen zu erklären“, sagt Hr. Wien, „muss ich vor allem auf die Eigenschaften des Hörtelephons und auf die Art und Weise der Einstellung mit demselben etwas eingehen. Der Strom eines Inductoriums lässt sich in eine Reihe von Sinusströmen zerlegen. Das Hörtelephon reagirt auf alle diese Schwingungen, im allgemeinen auf die höheren besser als auf die tieferen, ganz besonders stark aber auf die sehr hohen Töne, welche bei der Stromunterbrechung durch die electrischen Eigenschwingungen des Systems hervorgerufen werden. Lenard<sup>2)</sup> bezeichnet dieselben als das Telephongeräusch und taxirt ihre Schwingungszahl auf ca. 10000 in der Secunde. Man darf deshalb niemals mit einem Hörtelephon Einstellungen machen, welche von der Periode des Wechselstroms abhängig sind und vor allen Dingen nicht die Periode der Unterbrechung als die richtige ansehen. Dieser Fall tritt ein, wenn in einem Zweige der Brücke sich eine Flüssigkeitszelle befindet, oder derselbe eine merkliche Capacität oder Selbstinduction hat.“

In diesen Ausführungen ist die Berufung auf die Lenard'sche Arbeit, von welcher an anderer Stelle gesagt wird,

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

2) Lenard, Wied. Ann. 39. p. 619. 1890.

dass sie die „Ansicht über das Bedenkliche der Widerstandsmessung mit dem Hörtelephon“ bestätige, nicht wohl zulässig. Hr. Lenard hat festgestellt, dass Wismuthdraht, der sich in einem Magnetfeld befindet, bei senkrechter Stellung gegen die Kraftlinien verschiedenen Widerstand zeigt, je nachdem man diesen mit constanten oder mit Wechselströmen bestimmt. Der mit Benutzung von Wechselströmen einer kleinen Inductionsspule gemessene Widerstand wurde mit steigender Feldstärke bedeutend grösser, als der mit constantem Strom bestimmte. Zur Erklärung dieses dem Wismuthdraht allein eigenthümlichen Verhaltens hat Lenard die electrischen Eigenschwingungen der Inductionsspirale herangezogen, aber ausdrücklich hervorgehoben: „Andererseits war bei verschieden gewickelten Drähten aus Cu, Fe, Neusilber ein Unterschied zwischen constanten und alternirenden Strömen nicht zu bemerken. Selbstinduction war daher ohne Einfluss auf die Messungen“ (p. 625). Ferner p. 635: „Kupfer und Neusilber, die mit derselben Genauigkeit der Widerstandsmessung (etwa 0,1 Proc.) wie Bi untersucht wurden, ergaben keinen merkbaren Unterschied zwischen Galvanometer und Telephon,“ ebenso Eisen nicht.

Hr. Wien aber behauptet allgemein, bei den Widerstandsmessungen mit Wechselstrom und Telephon in der Brücke habe der Ton, auf dessen Minimum man einstellt, eine Schwingungszahl von der Grössenordnung  $n = 10000$ ; deswegen sei die condensatorartige Wirkung der Flüssigkeitswiderstände und die Selbstinduction bifilar gewickelter Drahtwiderstände unter Umständen eine Quelle erheblicher Fehler. Diese Behauptung zu entkräften habe ich ein grosses Interesse, da ich eine Methode zu Widerstandsmessungen mit dem Telephon empfohlen habe<sup>1)</sup>, gegen welche sich alle Bedenken richten, die sich gegen die Methode von F. Kohlrausch geltend machen lassen.

§ 1. Zweckmässige Einrichtung der Apparate. Wenn es wirklich der Fall wäre, dass die Telephone im allgemeinen vorzugsweise auf Schwingungen von sehr kurzer Periode reagiren, so müsste man zunächst dafür sorgen, dass

1) A. Elsas, Wied. Ann. 42. p. 165. 1891.

die Unterbrechung des inducirenden Stromes nicht zu solchen Schwingungen Veranlassung gibt, da die theoretische Möglichkeit des von Hrn. Wien behaupteten Einflusses schneller Schwingungen auf die Widerstandsbestimmungen nicht bezweifelt werden kann. Solche Schwingungen können sowohl im Unterbrechungsfunken ihre Ursache haben, als auch durch stark hervortretende hohe Obertöne der Unterbrechungsfeder veranlasst sein.

Um störende Funkengeräusche zu vermeiden, giesst man, wie bekannt, Alkohol auf die Quecksilberoberfläche. Dann aber empfiehlt es sich auch, die unter allen Umständen aus Platin herzustellende Contactspitze an der Feder wirklich spitz zu machen, wie eine starke Nähnadel, und sie nicht etwa abzurunden, wie eine Sticknadel. Ueberdies soll die Oberfläche der Spitze möglichst glatt und die Amplitude der schwingenden Feder bei schwachem Strome möglichst gross sein, damit die Spitze glatt und mit grosser Geschwindigkeit durch die Quecksilberoberfläche hindurchtritt. Nach meinen Erfahrungen gibt ein amalgamirter Kupferdraht, den Hr. Wien als Unterbrechungsspitze benutzte, in dieser Beziehung schlechtere Resultate, als eine blanke vergoldete Nähnadel.

Welche Höhe und Stärke die Obertöne der Unterbrechungsfeder haben, hängt von der Form der Feder und der absoluten Höhe ihres Grundtones ab. Ich habe der Feder die Gestalt eines gleichseitigen Dreieckes gegeben, wodurch erreicht wird, dass nur die ersten Obertöne sich bemerkbar machen und auch diese nur wenig hervortreten, sodass der Klang der Feder sehr weich wird. Die Schwingungszahl der Feder wähle ich so, dass die wahrnehmbaren Obertöne in die mittlere Höhenlage fallen; in der Regel nehme ich etwa 100 Schwingungen in der Secunde. Uebrigens ist von einem gut eingerichteten Inductionsapparat zu verlangen, dass wir ihn nicht hören, wenn er auf einem Tische mit nicht zu dünner Platte vor uns steht, und dass er gestatte, die Telephonbeobachtung in unmittelbarster Nähe zu machen.

So lange ein stärkerer Strom durch das Telephon hindurchgeht, wenn es sich in der Brücke der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination oder meines Differentialinductors befindet, wird es auch bei sorgfältigster Einrichtung der

Unterbrechungsfeder freilich nicht nur deren Schwingungen hören lassen, sondern auch Geräusche, die an der stark schwingenden Telephonmembran selbst mechanisch erregt werden. Sobald aber bei einer Abgleichung von Widerständen der Strom in der Brücke schwach wird, darf das Telephon wesentlich nur den Ton der Unterbrechungsfeder nach Höhe und Klangfarbe wiedergeben. Ferner werden beim Durchgang durch das Tonminimum oder beim Uebergang zum gänzlichen Auslöschen des Tones zuerst die schwachen Obertöne verschwinden, weil ihre Intensität unter die Wahrnehmungsschwelle sinkt, um bei weiterer Veränderung der Stromzweige sich dem Grundton, der in den meisten Fällen fortwährend hörbar bleibt, wieder beizumischen. Es ist für die Brauchbarkeit des Telephons zu Messmethoden viel mehr erforderlich, dass dieser Wechsel der Klangfarbe sich scharf markirt, als dass der Ton vollständig ausgelöscht wird. Man kann sich dann zur Regel machen, zu beiden Seiten des Minimums auf gleiche Klangfarbe und Intensität einzustellen und die Mitte zwischen diesen beiden Einstellungen als den gesuchten Minimumpunkt zu betrachten.

Wenn aber das Telephon trotz vorsorglicher Instandsetzung des Inductionsapparates auch bei der Einstellung auf das Tonminimum unmusikalische Nebengeräusche stark hervortreten lässt, so ist das ein sicheres Zeichen dafür, dass entweder der Rand der Membran nicht genügend festgehalten wird oder dass er zu fest auf dem Magneten liegt. Es ist aber nichts leichter, als diesen Fehler des Telephons zu beseitigen, wenn dasselbe Regulirschrauben besitzt. Telephone ohne Regulirvorrichtungen sollte man nicht zu Messzwecken verwenden, es sei denn, dass sie von vornherein für diese Zwecke bestimmt sind, wie die Dosentelephone, welche von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim zu den Kohlrausch'schen Apparaten geliefert werden. Ferner ist es bei der Messung kleiner Widerstände zweckmässig, dass die Telephonwicklung einen kleinen Widerstand habe, worauf die genannte Firma ebenfalls Rücksicht nimmt. Ihre Telephone haben einen Widerstand von etwa 12,5 S.-E., während die Dosentelephone billigster Sorte, die ich für die Messungen grosser Widerstände benutze, 90—95 S.-E. Widerstand haben.

§ 2. Messung von Flüssigkeitswiderständen mit dem Telephon. Obgleich es nach dem Vorhergehenden unzulässig erscheint, die Anwendbarkeit des Telephons zu Widerstandsmessungen im allgemeinen zu bezweifeln, bleibt es doch wünschenswerth, dass experimentell bestimmt werde, in welchen Fällen eine Differenz zwischen den Widerstandswerthen, die mit constanten oder mit Wechselströmen gemessen wurden, zu erwarten ist, und unter welchen Umständen eine geringe Capacität oder Selbstinduction die Messungen mit Wechselströmen nicht stört.

Dass bei der Bestimmung der Widerstände von Electrolyten das Tonminimum um so undeutlicher wird, je grösser das specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeit ist, wird allgemein zugegeben werden. Dadurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt; aber dass sie mit einem methodischen Fehler behaftet seien, scheinen die nachfolgenden Beobachtungen zu widerlegen.

Nach dem Verfahren, welches ich im § 4 meiner oben citirten Abhandlung über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor angegeben habe (Differentialinductor im Nebenschluss), bestimmte ich den Widerstand einer Schicht von concentrirter Kupfervitriollösung zwischen Kupferelectroden. Als Widerstandsgefäss diente ein aus Spiegelglasstücken zusammengesetzter parallelepipedischer Glastrog, als Electroden drei Kupferbleche von gleicher Grösse, die auf beiden Seiten in gleicher Weise mit electrolytischem Kupfer überzogen worden waren und einander parallel in den Glastrog eingehängt wurden.

Der Flächeninhalt der Electroden betrug etwa 9 qcm, die Entfernung der beiden äusseren Electroden etwa 12 cm. Die Differenz der Widerstände zu beiden Seiten der mittleren Electrode wurde gemessen, indem der Drahtwiderstand gesucht wurde, der zu dem kleineren Widerstand hinzugefügt werden musste, um dem grösseren das Gleichgewicht zu halten. Als Rheostat wurde ein Siemens'scher Widerstandskasten benutzt, mit welchem zunächst etwas zuviel Widerstand zugeschaltet wurde, sodass ein parallel geschalteter zweiter Widerstandskasten zur Abgleichung benutzt werden konnte.

Durch eine geeignete Umschaltvorrichtung wurden nach einer solchen Messung die Electroden ausser Verbindung mit dem Differentialinductor gebracht und mit einem Differentialgalvanometer verbunden, um eine nochmalige Messung mit constantem Strom vornehmen zu können, worauf dann nochmals eine Messung mit dem Inductor ausgeführt wurde, um die aus Temperaturänderungen herrührenden Differenzen eliminiren zu können. Da die Temperatur möglichst constant erhalten wurde und die Messungen schnell aufeinander folgten, durfte angenommen werden, dass der Mittelwerth aus den beiden Messungen mit Wechselstrom den Widerstand darstellte, den die Flüssigkeit bei der während der galvanometrischen Messung herrschenden Temperatur hatte.

Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Stellungen der mittleren Electrode vorgenommen, d. h. es wurden drei verschiedene Widerstände gemessen. Das benutzte Differentialgalvanometer (mit Nadelablesung) hatte einen nicht unerheblichen Fehler, weshalb ein Commutator zwischen die Widerstände und das Galvanometer geschaltet wurde. In der Tab. I sind die beiden Messungen mit dem Galvanometer durch I und II unterschieden. In dieser Tabelle bedeutet ferner  $r$  den im Hauptrheostaten gezogenen Widerstand,  $R_1$  und  $R_2$  den Widerstand, der im Nebenschlussrheostaten mindestens und höchstens gezogen wurde, um die Grenzen des Tonminimums oder bei der galvanometrischen Messung einen kleinen Ausschlag nach rechts oder links zu erhalten. Bezeichnet  $R$  den Mittelwerth  $(R_1 + R_2)/2$ , so ist der gemessene Widerstand  $w = rR/(R + r)$ .

Tabelle I.

Instrument	$r$	$R_1$	$R_2$	$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$	Mittelwerth	$w = \frac{rR}{R + r}$
Inductor	6,0	47,8	49,8	48,8	190,5	5,3430
"	5,5	189,0	199,0	194,0		5,3484
Galvanometer I	5,5	182,0	192,0	187,0		5,3457
" II	5,5	189,0	199,0	194,0		5,3468
Inductor	5,5	187,0	197,0	192,0		5,3468
Inductor	10	84,5	89,5	87,0	85,25	8,9691
Galvanometer I	10	81,5	86,5	84,0		8,9501
" II	10	84,0	89,0	86,5		8,9501
Inductor	10	82,9	84,9	83,9		8,9850



Tabelle I. (Fortsetzung.)

Instrument	$r$	$R_1$	$R_2$	$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$	Mittel- werth	$w = \frac{Rr}{R+r}$
Inductor	15	134,5	139,5	137,0	132,75	13,520
Galvanometer I	15	128,0	133,0	128,0		13,477
" II	15	135,0	140,0	137,5		
Inductor	15	126,0	136,0	131,0		13,459

Der Mittelwerth aus den mit Wechselstrom bestimmten Widerständen weicht in jedem Falle nur wenig von dem unter Anwendung des constanten Stromes erhaltenen Werthe ab, woraus ich schliesse, dass kein methodischer Fehler in den Messungen steckt. Wollte man hiergegen geltend machen, dass die Fehlerquelle beseitigt sei, weil in den beiden zu vergleichenden Zweigen electrolytische Schichten eingeschaltet waren, so würde damit zugegeben, dass man den Einfluss des von der Länge der Schicht unabhängigen Fehlers auf die Messung beliebig klein machen kann, indem man die Länge der Schicht und damit den Widerstand der Flüssigkeit genügend gross wählt, oder indem man den Widerstand durch Verengerung des Querschnittes des Gefässes vergrössert, welches Mittel bekanntlich F. Kohlrausch angewandt hat.

Eine directe Untersuchung des Einflusses einer Capacität im Zweige des electrolytischen Widerstandes ist nicht durchzuführen, wenn man gut leitende Flüssigkeiten benutzt, da die telephonische Beobachtung wegen des unklaren Minimums nicht die erforderliche Präcision erreicht. Die bei den oben mitgetheilten Messungen angewandte Versuchsanordnung gibt eine Genauigkeit von etwa  $\frac{1}{10}$  Proc. unter allen Umständen; will man aber einen Electrolyten von grossem specifischen Leitungsvermögen direct mit einem Rheostaten vergleichen, so wird die Einstellung unsicherer. Je kleiner das specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeit ist, desto besser wird das Tonminimum, und bei stark verdünnten Lösungen schweigt das Telephon vollkommen, weshalb die Genauigkeit der Messungen mit fortschreitender Verdünnung zunimmt.

Indessen macht es einen Unterschied, ob die Flüssigkeit mit dem inneren oder äusseren Durchmesser des Inductors verbunden wird. Befindet sich der Differentialinductor im

Nebenschluss, so wird sowohl der zu messende electrolytische Widerstand als auch der Rheostat mit einem äusseren Ende des Inductors verbunden, sodass sich bei Vertauschung der Widerstände nichts ändert, wenn der Inductor fehlerfrei ist. Anders aber verhält es sich bei der einfachen Differential-schaltung oder bei der Brückenschaltung: während der electrolytische Widerstand an ein inneres Ende der Inductionsspirale angeschlossen ist, ist der Rheostat mit einem äusseren Ende verbunden und umgekehrt. *Das Tonminimum ist am schwächsten, wenn die Flüssigkeit mit einem inneren Ende des Inductors verbunden ist.* Es wird lauter, wenn man die Widerstände mittelst eines zwischen ihnen und dem Inductor eingeschalteten Commutators vertauscht. Im letzteren Falle aber kann man sich davon überzeugen, dass die Gleichheit der Widerstände nicht gestört ist, da sowohl Vergrösserung als Verkleinerung des Rheostatenwiderstandes Klangfarbe und Intensität des Tones ändert. Meine Apparate sind so eingerichtet, dass bei verschwindend kleinem äusseren Widerstande eine Verschiedenheit der Differentialzweige um 0,05 S.-E. und bei Einschaltung von 1000 S.-E. in jedem Zweige eine Verschiedenheit um 0,1 S.-E. bemerkt werden kann. Es ist demnach unmöglich, die Erscheinung auf eine Ungleichheit der Inductionswirkungen in den beiden Zweigen zurückzuführen, weil die Vertauschung der Widerstände eine merkliche Aenderung der Abgleichung nach sich ziehen würde, wenn die Ungleichheit auch nur ein Zehntausendstel betrüge. Vielmehr ist die Ursache in Verschiedenheiten der electrostatischen Spannung an den Enden des Inductors zu suchen, welche auch zur Folge haben, dass die Inductionsgleichheit seiner Drahthälften nicht geprüft werden kann, indem man zwei gleichliegende Enden miteinander, das andere Paar gleichliegender Enden mit einem Telephon verbindet.

Den besten Beweis dafür, dass die electrostatischen Ladungen an den Enden der Spiralen zur Erklärung heranzuziehen sind, sehe ich darin, dass man zwar eine correcte Widerstandsbestimmung erhält, aber eine Aenderung in der Intensität des Tonminimums beobachtet, wenn man eine Endklemme des Inductors während der Messung zur Erde ableitet. Hat man den electrolytischen Widerstand mit dem

äusseren Ende der Inductionsspirale verbunden und auf das Tonminimum eingestellt, so tritt der Ton wieder merklich auf, wenn man auf der Seite des Electrolyten irgend einen nicht isolirten Punkt mit der Hand berührt; dagegen wird er fast vollkommen ausgelöscht, wenn man den anderen Zweig berührt.<sup>1)</sup> Das Messungsergebniss wird dabei nicht beeinflusst, da sowohl bei Vergrösserung als bei Verminderung des Rheostatenwiderstandes die Tonintensität gesteigert wird, auch wenn bereits die Ableitung eine Tonverstärkung bewirkt hatte.

Die Messung wird selbst dann nur wegen des verschlechterten Tonminimums ungenauer, nicht aber sonst fehlerhaft, wenn man einen Kohlrausch'schen Condensator oder ein beiderseits mit Stanniol belegtes Glasplättchen zu dem Flüssigkeitsgefäss oder zum Rheostaten parallel schaltet.

Ich beobachtete z. B. bei der Messung einer stark verdünnten Schwefelsäurelösung gleiche Klangfarbe und -stärke, wenn 989,4 oder 989,8 S.-E. gezogen wurden, woraus 989,6 S.-E. als Widerstand der Flüssigkeit folgt. Bei 989,2 erschien der Ton lauter und voller als bei 989,7, ebenso bei 990,0 lauter als bei 989,5 (wenn ich 989,7 zog und dann den Stöpsel 0,5 einsetzte, wurde der Ton merklich lauter; wurde dagegen unter Benutzung der Einer und Zehntel 990 gezogen, so brachte das Einsetzen des Stöpsels 0,5 eine merkliche Abschwächung hervor). Der Widerstand der Flüssigkeit lag also zwischen 989,45 und 989,75 S.-E., woraus 989,6 S.-E. das Mittel ist. Wurde dann ein Kohlrausch'scher Condensator parallel zur Flüssigkeit geschaltet, so erschien selbst bei einem Plattenabstand von 10 bis 12 mm das Tonminimum verdorben; indessen war der Ton bei 988,8 lauter als bei 989,8 und bei 989,4 leiser als bei 990,4, also der Widerstand grösser als 989,3 und kleiner als 989,9, woraus wieder 989,6 S.-E. das Mittel ist. Je mehr ich die Platten des Condensators zusammenschob, desto schlechter wurde das Minimum, desto grössere Widerstandsänderungen wurden nöthig, um eine merkliche Aenderung der Intensität

1) Da jede Berührung metallischer Theile die Tonstärke verändert, ist es nothwendig, dass die Stöpsel der Widerstandskisten isolirende Griffe besitzen.

und Klangfarbe zu erzielen. Bei einem Plattenabstand von 2—3 mm war nur noch zu constatiren, dass der Widerstand so ziemlich in der Mitte zwischen 985 und 995 S.-E. lag.

Ich habe mit Absicht einen ziemlich grossen Flüssigkeitswiderstand gewählt, weil der Condensator um so stärker wirkt, je grösser der Widerstand ist. Jedenfalls wird durch das Experiment direct bewiesen, dass die Wirkung des Condensators nicht durch Zuschaltung oder Fortnahme von Widerstand compensirt werden kann. Dies Ergebniss steht aber im Widerspruch mit der Auffassung des Hrn. Wien, nach welcher der Unterschied zwischen einem scheinbaren und einem wahren Werth des Flüssigkeitswiderstandes als Compensation der Condensatorwirkung betrachtet werden muss.

§ 3. Wirkung der Selbstinduction in Drähten. Bekanntlich erscheinen die grösseren Widerstände der Rheostatenkästen beim Durchgang von Wechselströmen nicht inductionsfrei, selbst dann nicht, wenn sie sorgfältig bifilar gewickelt sind. In der mehrfach citirten Arbeit über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass in den Präcisionsrheostaten von Siemens und Halske die Rollen von 1000 S.-E. und darüber gar nicht, die Rollen von 500 S.-E. zuweilen kaum noch für Messungen mit Wechselströmen zu benutzen sind, weil das Telephon in der Brücke ein schlechtes Tonminimum gibt, wenn ein inductionsfreier grosser Widerstand gemessen werden soll. Die Rollen bis zu 500 S.-E. geben bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen immer ein sehr charakteristisches Minimum, selbst dann, wenn einige Tausend Siemens-Einheiten durch Hintereinanderschaltung von mehreren solchen Rollen gebildet werden. Ich habe in diesem Verhalten den Beweis gesehen, dass die kleineren Widerstände als inductionsfrei gelten können, und habe, um grössere Widerstände bis zu 5000 S.-E. von unmerklicher Selbstinduction zu erhalten, diese aus dünnerem Draht hergestellt, als sonst üblich ist. Inzwischen habe ich auch ein anderes, von Hrn. Chaperon<sup>1)</sup> angegebenes Mittel, grosse Drahtwiderstände scheinbar inductionsfrei zu machen, prüfen

1) G. Chaperon, Compt. rend. 108. p. 779. 1889.

können. Bei dem neuen Verfahren werden die grösseren Widerstände nicht bifilar gewickelt, sondern man kehrt nach Vollendung einer Windungslage die Spulrichtung um. Ich habe auf diese Weise zunächst einen Widerstand von 1000 S.-E. aus einem 0,2 mm dicken Neusilberdraht hergestellt, von welchem etwa 94 m erforderlich waren. Zur Abgleichung diente ein neuer Präcisionsrheostat von Siemens und Halske, dessen Gesamtwiderstand 1000 S.-E. bei 15° C. beträgt und dessen grössere Rollen einen Temperaturcoefficienten von 0,0,38 besitzen, sowie ein kleinerer Rheostat, dessen Einer und Zehntel nur zur Controle bei den letzten Messungen benutzt wurden. Bei bifilarer Wickelung desselben Drahtes war es unmöglich, eine Bestimmung des Widerstandes nach der Methode von Kohlrausch oder mit Hülfe des Differentialinductors vorzunehmen, des schlechten Tonminimums wegen; die neue Wickelung dagegen gab ein sehr charakteristisches Minimum, welches gestattete, den Widerstand mit einer Genauigkeit von etwa  $\frac{1}{100}$  Procent zu bestimmen, also einen Fehler von 0,1 S.-E. zu erkennen. Nachdem die Spule mit einer Paraffinschicht umgeben worden ist, beträgt ihr Widerstand jetzt 1000 S.-E. bei 14° C., der Temperaturcoefficient 0,0,36.

Zweifelloos besitzt diese Widerstandsrolle eine kleine Selbstinduction. Die Bemerkung des Hrn. Wien: „Infolge der Selbstinduction erscheinen die Drahtwiderstände zu gross“<sup>1)</sup> veranlasste mich deshalb, den Widerstand auch mit constantem Strom nach der Brückenmethode und mit dem Differentialgalvanometer zu bestimmen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Bestimmungen lagen immer innerhalb der Grenze der möglichen Beobachtungsfehler. Es blieb indessen noch zu untersuchen, in welcher Weise sich eine geringe Selbstinduction in einem Stromzweige bei den Messungen mit Wechselströmen geltend macht.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Selbstinduction in dem aus einem langen Draht hergestellten Widerstand von 1000 S.-E. grösser ist, als die Selbstinduction der compensirenden Summe kleinerer Widerstände, die bifilar ge-

1) Wien, l. c. p. 617.

wickelt sind und überhaupt keine Selbstinduction merklich werden lassen. Nun macht es zunächst wieder einen Unterschied, mit welchem Pol des Inductors die Rolle mit Selbstinduction verbunden ist. Der Ton des Telephons hat ein besseres Minimum, wenn sie an das äussere Ende und der Rheostat an das innere Ende der Spirale angeschlossen ist, als bei umgekehrter Verbindung. Die Drahtrolle zeigt also das entgegengesetzte Verhalten wie ein Flüssigkeitswiderstand. Ist die Rolle mit dem äusseren Ende des Inductors verbunden und gegen den Rheostaten abgeglichen, so erlischt der Ton des Telephons fast vollkommen, wenn man die Rolle mit der Hand berührt oder sonstwie den betreffenden Zweig zur Erde ableitet; Berührung eines nicht isolirten Punktes auf der Seite des Rheostaten verstärkt dagegen den Ton. Trotzdem hat diese Veränderung des Tonminimums keine andere Wirkung auf die Abgleichung, als dass bei schlechtem Minimum eine grössere Widerstandsänderung erforderlich ist, um eine merkliche Veränderung der Intensität und Klangfarbe herbeizuführen. Die Nebenschaltung eines Condensators zur Rolle verdirbt stets das Minimum. Wurde ein beiderseits mit Stanniol belegter dicker Spiegelglasstreifen neben die Rolle geschaltet und diese mit dem inneren Ende des Inductors verbunden, so liess sich das Minimum wieder etwas verbessern, wenn man den anderen Zweig zur Erde ableitete. In keinem Falle aber lag Veranlassung vor, eine merkliche Aenderung des scheinbaren Widerstandes der Rolle zu vermuthen. Es wird also der Bereich der Anwendbarkeit des Telephons zu Widerstandsmessungen lediglich davon abhängen, bis zu welchem Betrage man Drahtwiderstände scheinbar inductionsfrei herstellen kann. Die Versuche, welche von den Herren Bouty und Foussereau<sup>1)</sup> gegen die Anwendbarkeit der telephonischen Messungen geltend gemacht wurden, widersprechen meiner Auffassung nur insofern, als bei diesen Messungen an bifilar gewickelten Drahtwiderständen von 10 000 und 100 000 Ohm in den Zweigen der Brücke noch eine Einstellung auf das Tonminimum möglich war, während bei meiner Versuchs-

1) Bouty u. Foussereau, Journ. de Phys. (2) 4. p. 419. 1885.

anordnung jede Möglichkeit einer Messung fortfällt, wenn die Widerstände so gross werden und die Bifilarwicklung beibehalten wird. Auch das bei der Messung grosser Flüssigkeitswiderstände von mir angewandte Verfahren, den zu messenden Widerstand zu einer inductionsfreien Drahtrolle von 1000 S.-E. parallel zu schalten und den Widerstand dieser Combination zu bestimmen, lässt sich bei grossen Drahtwiderständen nicht mehr benutzen.

§ 4. Herstellung grosser inductionsfreier Drahtwiderstände. Die Wicklungsmethode Chaperon's erscheint als das einzige Mittel, Widerstandsrollen von 10000 S.-E. und darüber für Messungen mit Wechselströmen brauchbar zu machen. Jedoch wird auch auf diesem Wege kein vollkommenes Tonminimum erreicht, wenn die Widerstände grösser als einige Tausend Siemens-Einheiten sind und aus dickerem Draht hergestellt werden, womit zusammenhängt, dass man Messungen grösserer Widerstände nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit machen kann. Ich habe mich deshalb bei der Herstellung eines Widerstandskastens zu Telephonmessungen darauf beschränkt, demselben einen Gesamtwiderstand von 21000 S.-E. zu geben, und dabei Nickelindraht von grossem specifischen Widerstande und geringer Dicke verwendet.

Der von J. Obermaier in Nürnberg bezogene, mit Seide besponnene und paraffinirte Draht hat bei einer Dicke von 0,07 mm einen Widerstand von 105,55 S.-E. per Meter bei 15° C. Aus diesem Drahte wurden die Rollen von mehr als 3000 S.-E. gewickelt, während für die kleineren Widerstände Draht von 0,1 mm Stärke gewählt wurde. Der Rheostat umfasste sechs Rollen von 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, zusammen 21000 S.-E., welche ich mit Hülfe eines Siemens'schen Präcisionsrheostaten richtig machte, indem zunächst der Tausender gleich dem Gesamtwiderstande dieses Rheostaten, dann der Zweitausender gleich der Summe aus diesem und dem Tausender u. s. w. gemacht wurde. Diese Abgleichung geschah mit Hülfe des Differentialinductors, während gleichzeitig jede Rolle mit dem Rheostaten nach der Brückenmethode verglichen wurde. Um den Temperatureinflüssen Rechnung tragen zu können, war vorher



der Temperaturcoefficient des Drahtes an Rollen von mehreren Tausend Einheiten Widerstand untersucht und zu 0,0328 bestimmt worden.

Da die Abgleichung vorgenommen wurde, ehe ich die Wien'sche Abhandlung gelesen hatte, war eine Controle derselben mit constantem Strom nicht ausgeführt worden. Ich habe eine solche nachträglich eintreten lassen und jede Rolle nach der Brückenmethode mit constantem Strom und Galvanometer gemessen, wobei wieder der früher benutzte Rheostat als Vergleichswiderstand diente. Die Abweichungen der so gemessenen Widerstände von ihrem Nennwerth betrug für keine Rolle mehr als  $\frac{1}{20}$  Proc.; die Rollen von 1000 und 2000 S.-E. erschienen bis auf 0,01 resp. 0,02 Proc. richtig. Jedenfalls werden auch die grösseren Abweichungen durch Beobachtungsfehler hinreichend erklärt. Gleichwohl' befriedigt mich der Versuch, einen Rheostaten mit grossen Widerständen für Wechselstrommessungen herzustellen, keineswegs, da ich bei der Untersuchung von stark verdünnten Flüssigkeiten und Graphitwiderständen, deren Widerstand zwischen 10000 und 20000 S.-E. betrug, die Einstellung auf das Tonminimum um so schwieriger fand, je mehr Rollen hintereinander geschaltet waren. Ein ungeübter Beobachter wird aber gar keine brauchbaren Resultate mehr erhalten, wo man durch lange Uebung geschärftes Ohr Schwierigkeiten findet. Man wird also im allgemeinen darauf verzichten müssen, grosse Drahtwiderstände mit Hülfe von Wechselstrom und Telephon direct zu messen. Ueberhaupt empfiehlt es sich nicht, eine directe Vergleichung der Widerstände mit einem Rheostaten vorzunehmen, wenn die Widerstände erheblich mehr als einige Tausend Einheiten betragen, selbst bei der Messung stark verdünnter Electrolyte nicht, da die Verwendung allzu dünner Drähte in den Rheostaten nicht ganz unbedenklich ist und die Rollen aus Neusilber- oder Nickelindraht bei der Herstellung nach der Chaperon'schen Methode nur bis zu 3000 S.-E. genügend inductionsfrei werden, falls man nicht unter eine Drahtstärke von 0,1 mm heruntergehen will.

Ich habe es deshalb vorgezogen, zu dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> zurückzukehren und grosse Flüssigkeits-

1) A. Elsas, Wied. Ann. 42. p. 171. 1891.

widerstände in Nebenschluss zu einer inductionsfreien Drahtrolle zu bringen, um aus dem Widerstand  $R$  dieser Combination und dem bekannten Widerstand  $R_1$  der Hülfsrolle den gesuchten Widerstand  $W$  nach der Formel  $W = R_1 R / (R_1 - R)$  abzuleiten. Zu diesem Zwecke habe ich die Rollen aus dem Rheostaten, welcher zur Prüfung des Chaperon'schen Wickelungsverfahrens gedient hatte, durch andere ersetzt, deren zwei 1000 S.-E., die anderen vier je 500 S.-E. Widerstand besitzen. Nur die beiden ersteren Rollen sind nach dem Verfahren von Chaperon gewickelt. Die Summe ihrer Widerstände ist genau gleich der Summe der 500-Rollen.

Unter gleichzeitiger Benutzung dieses und des Siemens'schen Rheostaten lassen sich inductions- und polarisationsfreie Widerstände bis zu 5000 S.-E. direct messen. Grössere Widerstände werden neben die beiden Tausender geschaltet, während die übrigen Rollen der Abgleichung dienen, welche bei charakteristischem Minimum auf  $\pm 0,1$  S.-E. sicher gemacht werden kann. Bei dieser Fehlergrenze ergibt die Formel  $W = 2000 R / (2000 - R)$ , dass die Messung bei einem Widerstande von 6000 S.-E. bis auf etwa 0,02 Proc., bei 20000 S.-E. aber immer noch bis auf 0,05 Proc. genau wird.

Marburg, im September 1891.

C✓

VI. *Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung. II; von Max Wien.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 11–13.)

In dem ersten Theil der vorliegenden Arbeit<sup>1)</sup> habe ich in Aussicht gestellt, das „optische Telephon“ in seiner definitiven Form ausführlicher zu beschreiben. Dies soll im Folgenden geschehen.

Principiell ist wenig geändert: statt vor einem Magnet schwingt die Membran zwischen zwei Magneten. Die Pole derselben ( $NS$ ,  $N'S'$ ) sind so angeordnet, dass sich immer zwei ungleichnamige gegenüberstehen (cf. Fig. 11). Die vier Electromagnete ( $e_1 - e_4$ ), welche den constanten Magneten als Polstücke dienen, sind in der Weise geschaltet, dass durch einen hindurchgehenden Strom immer der eine constante Magnet verstärkt, der andere geschwächt wird. Denkt man sich den einen Magnet mit seinen Polstücken hinweg, so bleibt die gewöhnliche Telephonanordnung übrig. Der zweite Magnet ist hinzugefügt, weil erstens durch ihn die Wirkung verdoppelt wird und ferner, weil die einseitige Durchbiegung der Platte fort fällt. Infolge dessen schwingt die Platte gleichmässiger, und man kann jeden der Magnete viel stärker machen, ohne dass ein Berühren und Festhalten der Platte durch denselben zu befürchten wäre, da die Anziehung immer nur gleich der Differenz der beiden Magnete ist.

Alles übrige sind nur Aenderungen, welche zum bequemeren Gebrauch des Telephons als optisches Messinstrument dienen.

Im einzelnen ist der Apparat folgendermaassen construirt (cf. Taf. VI Fig. 12 und 13).<sup>2)</sup>

Abgesehen von dem Holz- und Messinggestell besteht

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

2) Der Apparat wurde von dem Mechaniker Hrn. W. Oehmke Berlin N. W. Dorotheenstr. 35 zu meiner vollen Zufriedenheit angefertigt.

das optische Telephon aus drei Theilen: Membran, Magnete und Spiegelübertragung.<sup>1)</sup>

Die Membran besteht aus gewelltem Neusilber- oder Messingblech und muss beim Ausschlagen einen kräftigen Eigenton zeigen.

Sie ist mit sechs Schrauben an einem Messingrahmen (Fig. 12 *R*) befestigt und kann herausgenommen und durch andere ersetzt werden. In der Mitte der Membran befindet sich auf jeder Seite ein rundes Stück weichen Eisens (Fig. 12 *E*, Fig. 13 *E* und *E*<sub>1</sub>). Dieselben sind voneinander durch ein Holzstück getrennt<sup>2)</sup> und mit Hülfe eines Messingstiftes (Fig. 13 *A*), der ein Gewinde besitzt, an die Platte festgeschraubt. Die Eisenstücke können durch andere von grösserer oder geringerer Dicke ersetzt werden, wodurch das Gewicht der Membran und damit ihr Eigenton verändert wird.

Die Magnete (Fig. 12 und 13 *MM*) sind starke Hufeisenmagnete aus Wolframstahl; sie tragen an ihren Enden seitlich kleine Electromagnete (Fig. 14 und 15 *e*<sub>1</sub>—*e*<sub>4</sub>), welche den Eisenstücken der Platte unmittelbar gegenüberstehen. Diese Electromagnete sind ebenso construirt, wie beim Telephon von Siemens und Halske und haben jeder etwa 100 S.-E. Widerstand.

Jeder der Hufeisenmagnete ruht auf zwei horizontalen Schrauben (Fig. 12 und 13 *σ* und *σ'*) und ist um deren Verbindungslinie als Axe mit Hülfe einer Schraube (Fig. 12 *S*<sub>1</sub> resp. *S*<sub>2</sub>) drehbar. Diese Drehung hat den Zweck, eine mikrometrische Näherung der Magnetpole an die Platte zu ermöglichen.

Der Uebertragungsapparat besteht aus dem Spiegel selbst, der Feder, die ihn trägt, und der Einrichtung, woran die Feder befestigt ist und welche eine horizontale und verticale Bewegung gestatten muss.

1) Wie ich kürzlich bemerkte, hat Hr. G. Hanseemann, Wied. Ann. 21. p. 548. 1884, zu manometrischen Zwecken eine ganz ähnliche Spiegelübertragung benutzt, die sich allerdings zur Messung von Vibrationen nicht eignen würde.

2) Dies geschieht, damit die Magnete sich nicht zu nahe gegenüberstehen, und die wirksamen von *N* nach *S*, resp. *N'* nach *S'* (Fig. 11) verlaufenden Kraftlinien sich nicht gegenseitig stören.

Der Spiegel (Fig. 13 S) ist etwa 30 mm<sup>2</sup> gross, aus dünnem Glas und muss sehr eben geschliffen sein, um scharfe Bilder zu liefern.

Die Feder besteht aus Nickelblech, welches sich sehr dünn walzen lässt. Länge und Stärke richten sich nach der Tonhöhe, mit der man zu arbeiten gedenkt. Auf diese Feder drückt etwa 1 mm vom Einklemmungspunkt der schon erwähnte Stift *A*, der in der Mitte der Membran befestigt ist, und bewirkt so die Uebertragung der Bewegung der Membran auf den Spiegel.

Die Schraube *s*<sub>1</sub> (Fig. 13) klemmt die Feder ein; löst man dieselbe, so kann durch die Schraube *s*<sub>2</sub> die Länge der Feder mikrometrisch regulirt werden, was bei der Einstimmung wichtig ist.<sup>1)</sup> Die Schraube *s*<sub>3</sub> befestigt den ganzen Uebertragungsapparat an dem Messingbalken *B*, der mit dem Rahmen *R* (Fig. 12) in fester Verbindung ist und gestattet zugleich die Horizontalbewegung, wodurch die Feder stärker oder schwächer gegen den Stift *A* gedrückt werden kann.

Schliesslich ist noch der Stöpselumschalter *u* (Fig. 13) zu erwähnen, durch welchen die vier kleinen Electromagnete (*e*<sub>1</sub>—*e*<sub>4</sub>) hintereinander oder parallel geschaltet werden können, sodass der Widerstand des Apparates 25, 100 oder 400 Siemens beträgt.

Wie schon im ersten Theil erwähnt, habe ich in Verbindung mit dem optischen Telephon als Stromunterbrecher immer eine electromagnetisch getriebene Eisensaite benutzt. Da dort nur das Princip derselben dargestellt ist, und sie sich als sehr praktisch erwiesen hat, will ich auch von diesem Apparat eine genauere Beschreibung geben. (Hierzu Taf. VI Fig. 14).<sup>2)</sup>

Ueber einem Holzgestell (schraffirt gezeichnet) ist ein ca. 1 mm dicker Draht (*D*<sub>1</sub>—*D*<sub>2</sub>) von nicht zu weichem Eisen ausgespannt. Ueber der Mitte desselben befindet sich ein Electromagnet (*M*), welcher auch auf dem Holzgestell befestigt ist. Derselbe ist von 1 mm dickem Kupferdraht

1) Vgl. I p. 397.

2) Der Apparat wurde von dem Mechaniker Hrn. O. Wolff, Berlin S. W. Alexandrinenstr. 14 exact und gut hergestellt.

gewickelt und hat etwa 1 S. Widerstand. Das Polstück  $P$  kann der Saite beliebig genähert werden. Zu beiden Seiten des Electromagnets sind zwei Platindrähte ( $d_1 d_2$ ) an die Saite angelöthet, welche in zwei Quecksilbernäpfe ( $q_1 q_2$ ) tauchen. Letztere sind durch Doppelschrauben ( $s_1 s_2$ ) verstellbar und lassen sich mittelst der Schrauben  $S_1 S_2$  abnehmen, um sie bequem reinigen und mit frischem Quecksilber füllen zu können. Der Quecksilbercontact  $q_1$  und die linke Seite des Apparats dienen zum Treiben der Saite,  $q_2$  zur Unterbrechung des primären Stroms eines Inductoriums. Es geht also links der Strom von der Batterie I über  $K_1 D_1 d_1 q_1 K_3 M$  und  $K_2$  nach der Batterie zurück, rechts der andere Strom von der Batterie II nach  $K_5 D_2 d_2 q_2$  und  $K_4$  durch das Inductorium zur Batterie zurück. Zur Verminderung des Unterbrechungsfunkens können zwischen  $K_2 - K_3$  und  $K_4$  und  $K_5$  Nebenschlüsse gemacht werden.

Die Tonhöhe kann durch Verschieben der Stege ( $\sigma_1 \sigma_2$ ) und durch Spannen der Saite mittelst der Schraube  $S_3$  in weiten Grenzen geändert werden (50–500 Schwingungen in der Secunde). Die Schraube  $S_3$  wirkt an dem langen Arm eines Hebels ( $H$ ), der um  $A$  drehbar ist; durch dieselbe kann daher die Tonhöhe um sehr geringe Beträge geändert werden, wodurch ein feines Einstimmen ermöglicht ist. Die Saite ist an dem anderen Arm des Hebels  $H$  in der Weise befestigt, dass sie auf einem Kreisbogen ruht, der in  $A$  seinen Mittelpunkt hat. Infolge dessen bleibt die Saite beim Anziehen der Schraube  $S_3$  immer in derselben Höhe, die Quecksilbercontacte bleiben ungeändert und die Saite schwingt ruhig weiter.

Die Vorzüge des Instrumentes sind: ein sehr sicherer Gang, ein grosser Tonbereich, die Möglichkeit die Tonhöhe zu ändern, ohne dass die Saite zu schwingen aufhört.

Nach der Beschreibung dieses Hilfsapparates kehre ich wieder zum optischen Telephon zurück.

Die Art und Weise der Einstimmung und die Eigenschaften desselben sind schon im ersten Theile ausführlicher besprochen; ich will nur einzelne Punkte, die sich inzwischen geändert oder sich als besonders wichtig erwiesen haben, hier noch hervorheben.

Die Einstimmung geschah früher in der Art, dass zwar der Tonbereich, in welchem man arbeiten wollte, dem Apparate vorgeschrieben werden konnte, indem die Dicke der Membran und das Gewicht des Eisenstückes in der Mitte derselben entsprechend gewählt wurde. Nachdem jedoch einmal die Feder mit Spiegel und die Membran aufeinander eingestimmt waren, musste schliesslich die Periode des Stromes nach dem Eigenton des Apparates regulirt werden, da sich derselbe nun nicht mehr in bequemer Weise ändern liess.

Bei dem neuen Apparate konnte dies in folgender Art geschehen:

Infolge der kräftigen Magnete gegenüber den Eisenplatten ( $EE'$ ) der Membran, sind ihre Schwingungen stark gedämpft, und je näher man mittelst der Schrauben  $S_1$  und  $S_2$  (Fig. 13) die Magnete bringt, desto stärker ist die Dämpfung. Infolge der Dämpfung wird der Eigenton der Membran vertieft <sup>1)</sup>, je stärker die Dämpfung, desto tiefer der Ton. Auf diese Weise kann man durch Nähern der Magnete den Eigenton um 1—2 Proc. ändern.

Liegt also der Eigenton des Apparates in der Nähe der Periode des Stromes, so braucht man zur definitiven Einstimmung nur einen schwachen Strom durch den Apparat zu schicken, sodass ein passender Ausschlag entsteht und während man denselben beobachtet, an den Schrauben  $S_1$   $S_2$  zu drehen, bis er ein Maximum zeigt.

Es ist dies für die Anwendung von grosser Wichtigkeit, besonders wenn es sich darum handelt, mit einem Strom von bekannter Periode zu arbeiten.

Man hat nur den Ton der unterbrechenden Saite mit dem einer bekannten Tonquelle, z. B. einer Stimmgabel in Uebereinstimmung zu bringen und hierauf den Apparat einzustimmen. Die Periode des Stromes ist durch die Schwingungszahl der Stimmgabel gegeben, und die Uebereinstimmung kann jeden Augenblick durch Anschlagen derselben controlirt werden.

Die wichtigsten Eigenschaften des optischen Telephons

---

1)  $T' = T \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2}$ , worin  $T$  Schwingungsdauer ohne Dämpfung,  $T'$  mit Dämpfung,  $\lambda$  das logarithmische Decrement ist.



sind: Proportionalität des Ausschlages mit der Stromamplitude und grosse Empfindlichkeit, aber nur für einen Strom der Periode, auf welche der Apparat eingestimmt ist.

Die Proportionalität ist im ersten Theile genügend bewiesen.

Die Empfindlichkeit des neuen Apparates ist etwas grösser, wie früher: 1 Scalenth. Ausschlag für eine mittlere Stromintensität von ca.  $3 \cdot 10^{-7}$  Amp. Gegenüber den neueren Galvanometern erscheint diese Empfindlichkeit nicht sehr gross. Es hat jedoch 1 Scalenth. Ausschlag hier eine ganz andere Bedeutung, wie dort. Das helle Lichtband<sup>1)</sup>, welches man im Fernrohr beobachtet, steht vollkommen fest und kann die Breite desselben bequem auf  $\frac{1}{10}$  Scalenth. abgelesen werden. — Besonders empfindlich ist die Einstellung auf den Strom Null, da jedes Unklarwerden des Spaltbildes sofort merklich wird. Die Nulleinstellung geschieht am besten auf folgende Weise. In dem Spalt werden zwei sehr dünne Drähte über Kreuz unter einem kleinen Winkel aufgespannt. Der Schnittpunkt der beiden Linien erscheint dann nicht als Punkt, sondern als eine kurze Linie. Dieselbe wird, sowie der Spiegel schwingt, länger. Man stellt darauf ein, wenn die Linie am kürzesten erscheint. Ich habe zur Nulleinstellung bei constantem Strom ein Galvanometer benutzt, welches für ca.  $10^{-8}$  Amp. 1 Scalenth. Ausschlag hatte; jedoch war die Einstellung mit dem optischen Telphon im allgemeinen genauer.

Trotz dieser grossen Empfindlichkeit schadet es gar nichts, wenn einmal ein sehr starker Wechselstrom hindurchgeht: die Einstimmung leidet nicht und man kann sofort weiter beobachten. Diese Eigenschaft neben der vollkommenen Dämpfung und der Unabhängigkeit vom Erdmagnetismus machen den Apparat beim Gebrauch ausserordentlich bequem.

Für die Anwendungen ist die Eigenschaft des optischen Telephons, dass der Ausschlag für einen Strom jeder anderen Periode mehr als 100 mal kleiner ist, als für einen Strom der Periode, auf welche es eingestimmt ist, von der grössten Bedeutung. Ich will dies kurz begründen:

1) Vgl. I. p. 596.

Der Strom eines Inductoriums, dessen primäre Leitung  $n$  mal in  $2\pi$  Secunden unterbrochen wird, lässt sich in der Form darstellen:

$$J = \alpha_1 \sin nt + \alpha_2 \sin 2nt + \alpha_3 \sin 3nt + \dots$$

Offenbar ist  $\alpha_1$  bei weitem grösser, wie jede andere Amplitude, besonders wenn man ein Inductorium mit festem Eisenkern anwendet. Es sei z. B.  $\alpha_2 = \frac{1}{10} \alpha_1$ ; nun ist die Empfindlichkeit für den Strom der Periode  $n$  mehr als 100 mal so gross, als für jede andere Periode. Demnach wird der Ausschlag für den Grundton mehr als 1000 mal so gross sein, wie für den Strom der Periode  $2n$ : es kann letzterer, sowie der aller übrigen Perioden gegenüber dem Ausschlag für den Grundstrom vernachlässigt werden: Das optische Telephon reagirt auf den Strom des Inductoriums so, als wenn derselbe nur aus  $J = \alpha_1 \sin nt$  bestände, also eine einfache Sinusschwingung wäre.

*Es wirkt somit der Apparat auf eine Summe von Sinusströmen, wie ein Resonator auf eine Summe von Sinusschwingungen der Luft.*

Es kommen nun Fälle vor, bei denen im Brückenweig der Wheatstone'schen Brücke der Strom der Grundperiode ( $\alpha_1$ ) verschwindet, die Ströme der höheren Perioden jedoch noch alle mehr oder weniger stark vorhanden sind. Ein Beispiel hierzu ist schon im ersten Theile bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen (p. 614) besprochen; andere folgen in der nächststehenden Abhandlung.

Bei Anwendung des Hörtelephons treten die Ströme höherer Perioden als Obertöne auf und können so stark sein, dass das Verschwinden des Grundtones in den obigen Fällen oft überhaupt nicht mehr herauszuhören ist; jedenfalls verursachen sie immer Fehler in der Einstellung.<sup>1)</sup> Aus demselben Grunde kann auch das Dynamometer hier nicht benutzt werden. Das optische Telephon hingegen ist für die Ströme höherer Perioden sehr unempfindlich, und man erhält meist ohne weiteres den Ausschlag Null, wenn der Strom der Grundperiode verschwindet. Das Spaltbild erscheint scharf, obgleich die Ströme höherer Periode oft noch so stark

1) I. p. 616.

sind, dass der Ton des miteingeschalteten Hörtelephons im ganzen Zimmer vernehmlich ist.

Es kann vorkommen, dass die Ströme der höheren Perioden so stark sind, dass sie doch einen kleinen Ausschlag hervorrufen. Derselbe macht sich dadurch bemerkbar, dass es überhaupt nicht gelingt, das Spaltbild ganz scharf zu erhalten: man hat ein Minimum statt Null. Es würde dies keinen Einstellungsfehler hervorrufen, da wegen der Superposition kleiner Wellenbewegungen Minimum und Nullpunkt an dieselbe Stelle fallen. Da jedoch die Einstellung auf ein Minimum ungenau ist, so ist es besser, in diesen Fällen in den Hauptzweig eine passende Inductionsrolle mit Eisenkern einzuschalten. Hierdurch wird allerdings auch der Strom der Grundperiode geschwächt, aber die Ströme höherer Perioden noch viel mehr, da der „scheinbare Widerstand“ ( $\sqrt{w^2 + n^2 p^2}$ ) der Rolle mit  $n$  stark zunimmt. So erhält man auch hier leicht den Ausschlag Null. Wegen der Empfindlichkeit des Apparates ist die Genauigkeit der Einstellung noch immer vollkommen genügend.

Physik. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

## VII. *Messung der Inductionsconstanten mit dem „optischen Telephon“; von Max Wien.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 15–26.)

Durch die vielfache Anwendung, welche die Wechselströme in neuerer Zeit in Wissenschaft und Technik gefunden haben, hat die Messung der Inductionsconstanten, d. h. des Selbstpotentials, des gegenseitigen Inductionscoëfficienten und der Capacität eine ähnliche Bedeutung erlangt, wie die des galvanischen Widerstandes.

Es soll im Folgenden eine Methode beschrieben werden, welche es gestattet, die Inductionsconstanten in ähnlicher Art und mit annähernd derselben Genauigkeit zu messen, wie Widerstände.

Ich habe früher<sup>1)</sup> das Selbstpotential von Rollen in der Weise bestimmt, dass die Ausschläge des optischen Telephons bei verschiedenen Einstellungen der Wheatstone'schen Brücke miteinander verglichen wurden. Im Folgenden soll nur die *Nulleinstellung* der Brücke zur Anwendung kommen.

Es ist also vor allem die Bedingung dafür aufzustellen, dass ein Sinusstrom von der Periode  $n$  im Brückendraht verschwindet, wenn die vier Zweige der Brücke Widerstand, Selbstinduction und Capacität besitzen.

Es sei mir gestattet, den Ausdruck für die Amplitude eines Wechselstroms im Brückenzeige noch einmal kurz abzuleiten, indem ich mich dabei an die einschlägigen Arbeiten von Oberbeck<sup>2)</sup> und Lord Rayleigh<sup>3)</sup> anschliesse.

Die Potentialdifferenz  $V$  an den beiden Endpunkten eines Leiters ist bei constantem Strom mit der Stromintensität  $J$  durch die Gleichung

$$V = wJ$$

verbunden.

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 609. 1891.

2) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 820. 1882.

3) Lord Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. 49. p. 203. 1891.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

Bei dem periodischen Strom  $J = e^{int}$  besteht dieselbe Gleichung  $V = wJ$ , wenn der Leiter ohne merkliche Selbstinduction oder Capacität ist. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so treten neue electromotorische Kräfte innerhalb des Zweiges auf. Hat der Leiter das Selbstpotential  $p$ , so ist für einen variablen Strom:

$$V = wJ + p \frac{\partial J}{\partial t}$$

und für den Strom  $J = e^{int}$ :

$$V = we^{int} + inpe^{int} = (w + inp)e^{int}.$$

Ist ausserdem ein Condensator von der Capacität  $c$  eingeschaltet, so ist für einen variablen Strom:

$$V = wJ + p \frac{\partial J}{\partial t} + \frac{1}{c} \int J dt,$$

oder für  $J = e^{int}$ :

$$V = \left( w + inp + \frac{1}{inc} \right) e^{int} = \left\{ w + i \left( np - \frac{1}{nc} \right) \right\} e^{int. 1)}$$

Es bleibt also auch für den Strom  $e^{int}$  die Proportionalität zwischen Potentialdifferenz und Stromintensität bestehen, nur muss man als Proportionalitätsfactor statt des Widerstandes  $w$  den Widerstandsoperator  $a = w + inp + 1/inc$  einführen:  $V = aJ$ .

Bei einem verzweigten Leitersystem gelten, wenn im Hauptzweig, dem Sitz der electromotorischen Kraft, der constante Strom  $J = 1$  fliesst, die Kirchhoffschen Gleichungen:

$$\Sigma(k) = 0 \quad \text{für jeden Verzweigungspunkt,}$$

$$\Sigma(kw) = 0 \quad \text{für jeden Kreisumlauf,}$$

$k$  ist darin das Verhältniss der Stromintensität in dem betreffenden Zweige zu der des Hauptzweiges, also ein echter Bruch.

Wenn im Hauptzweig der periodische Strom  $J = e^{int}$  ist, so gelten analog die Gleichungen  $\Sigma(k) = 0$ ,  $\Sigma(ka) = 0$ , worin  $k$  das Verhältniss der Stromamplitude des betreffenden Zweiges zu der des Hauptzweiges ist, also im allgemeinen eine complexe Zahl  $k = \mu + ir$ .<sup>2)</sup>

1) Ist  $np = 1/inc$ , so bleibt  $w$  allein stehen, d. h. der Zweig verhält sich als ob er weder Selbstinduction noch Capacität besässe. Ich habe dies zur Messung von Flüssigkeitswiderständen benutzt. l. c. I. p. 613.

2) Oberbeck, l. c. p. 822.

Wenn statt des Stromes  $e^{\text{int}}$  ein einfacher Sinusstrom  $J = \sin nt$  durch das System geht, so erhält man die Amplitude ( $\alpha$ ) und die Phasendifferenz ( $\varepsilon$ ) jedes Zweiges im Vergleich zum Hauptzweige durch die Beziehungen:

$$\alpha = \text{mod}(k) = \sqrt{\mu^2 + \nu^2}, \quad \text{tg } \varepsilon = -\frac{\nu}{\mu}.$$

Die Einführung des Stromes  $e^{\text{int}}$  dient nur zur Vereinfachung der Rechnung und soll im Folgenden immer beibehalten werden.

Wie von einem Widerstand, so kann auch von einem Widerstandsoperator eines verzweigten Leiters gesprochen werden, wobei beide dieselbe Form haben, da sie mit Hülfe derselben Gleichungen berechnet werden, z. B. bei einer Stromschleife (Fig 17):

$$w = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}, \quad a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}.$$

Dieser so berechnete Widerstandsoperator eines verzweigten Leiters ist auch complex  $a = a' + ia''$ , jedoch ist der reelle Theil ( $a'$ ) nicht wie bei einem einfachen Leiter = dem Widerstand, sondern es treten Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind.

Dieselben entstehen dadurch, dass bei Multiplication zweier Widerstandsoperatoren das Product der beiden imaginären Theile derselben neue reelle Glieder liefert. In ähnlicher Weise treten auch in dem Widerstandsoperator eines Zweiges durch gegenseitige Induction neue reelle Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind.

Experimentell verhält sich auch hier der reelle Theil des Widerstandsoperators ( $a'$ ) immer genau wie ein Widerstand. Ich werde deshalb im Folgenden  $a'$  den „modificirten Widerstand“ nennen und mit  $w'$  bezeichnen. Derselbe ist also mathematisch definirt: der reelle Theil des Widerstandsoperators; physikalisch: die Grösse, welche bei Wechselstrom als Widerstand des Zweiges oder der Verzweigung auftritt.<sup>1)</sup>

1) Nicht zu verwechseln mit dem „scheinbaren Widerstand“:

$$s = \sqrt{w^2 + n^2 p^2}$$

Die Engländer (Heaviside, Rayleigh u. a.) benennen den scheinbaren Widerstand  $s$  „impedance“,  $a' = w'$  „effective resistance“,  $p'$  „effective induction“.

Ebenso kann auch das Selbstpotential geändert erscheinen ich werde dasselbe dann „modificirtes Selbstpotential“ nennen und mit  $p'$  bezeichnen. Offenbar sind  $w'$  und  $p'$ , nicht  $w$  und  $p$ , die Grössen, auf welche es in der That ankommt, und welche die Intensität des Wechselstromes in den verschiedenen Zweigen bedingen.

Einen besonderen Fall von Stromverzweigung, welcher von allgemeinerer Bedeutung ist, will ich als Beispiel speciell durchführen.

Ein Zweig enthalte die electrostatische Capacität  $c$  (z. B. ein Kabel oder eine eng gewickelte Rolle). Diesen Fall kann man so auffassen, als ob der Zweig keine Capacität besässe, und seine Enden mit einem parallel geschalteten Condensator von der Capacität  $c$  verbunden wären; dadurch erhält man eine Stromschleife. (Fig. 16.)

Die Zuleitungen zu den Condensatorplatten sollen keinen merklichen Widerstand oder Selbstinduction besitzen ( $w$  und  $np$  klein gegen  $1/nc$ ) Dann ist der Widerstandsoperator des Condensatorzweiges:  $a_1 = 1/inc$ . Der andere Zweig enthält Widerstand und Selbstinduction, also  $a_2 = w_2 + in p_2$ :

$$a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} = \frac{(w_2 + in p_2)}{(w_2 + in p_2) inc + 1}.$$

Trennt man den reellen und imaginären Theil, so ist:

$$a' = w' = \frac{w_2}{(1 - n^2 c p_2^2)^2 + n^2 c^2 w_2^2}, \quad np' = \frac{np_2 - n^3 c p_2^3 - nc w_2^2}{(1 - n^2 c p_2^2)^2 + n^2 c^2 w_2^2}.$$

Sowohl Widerstand wie Selbstpotential erscheinen durch die Capacität des Zweiges verändert.

Aus obiger Gleichung für  $a$  ergibt sich, dass man den Widerstandsoperator eines Zweiges mit Capacität erhält, indem man bildet:

$$a = \frac{(a)}{1 + inc(a)}, {}^1)$$

worin  $(a)$  der Widerstandsoperator, ohne Berücksichtigung der Capacität ist.

Die Stromamplitude im Brückenweig der Wheatstone'schen Brücke (Fig. 17), bei gegebener electromotorischer Kraft  $E$

1) In etwas anderer Weise schon von Oberbeck, l. c. p. 820 u. ff. abgeleitet und benutzt.



im Hauptzweig, lässt sich mit Hülfe der obigen, auf Wechselströme erweiterten Kirchhoff'schen Gleichungen in ganz derselben Weise berechnen, wie für constanten Strom und hat auch ganz dieselbe Form. Sie ergibt sich, wenn die Brücke nahezu im Gleichgewicht ist, als<sup>1)</sup>:

$$\frac{(a_1 a_3 - a_2 a_4) E}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4} \left[ a + \frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4} \right] \left[ A + \frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4} \right].$$

Hierin ist  $A$  der Widerstandsoperator des Hauptzweiges selbst, und

$$\frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}$$

der Widerstandsoperator der Zweige 1—4 zwischen den Punkten  $A$  und  $B$ : der äussere Widerstandsoperator des Hauptzweiges, im Gegensatz zu  $A$  dem inneren. Ebenso ist  $a$  der innere Widerstandsoperator des Brückenzeuges, und

$$\frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4},$$

der äussere, gleich dem der Zweige 1—4 zwischen den Punkten  $C$  und  $D$ .

Wie erwähnt, soll im Folgenden nur die Nulleinstellung zur Anwendung kommen. Demnach interessirt uns der Nenner nur insofern, als sich die günstigste Anordnung der Brücke für Wechselströme daraus ableiten lässt. Lord Rayleigh<sup>2)</sup> stellt dafür die Bedingungen auf:

$$\text{Mod. } (a) = \text{Mod. } \frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4},$$

$$\text{Mod. } (A) = \text{Mod. } \frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}.$$

Der Modul eines Widerstandsoperators ist gleich dem „scheinbaren Widerstand“, also heisst das nichts anderes, als dass im Hauptzweig, wie im Brückenweig der innere scheinbare Widerstand gleich dem äusseren sein muss, — ganz analog den Bedingungen für constanten Strom. Die Erfüllung dieser Bedingungen ist bei Wechselströmen deshalb schwieriger, weil man ausser mit dem Widerstand, noch mit dem Selbstpoten-

1) Rayleigh, l. c. p. 207.

2) Rayleigh, l. c. p. 309 u. 310.

tial und der Capacität der Zweige zu rechnen hat. Man hat dabei jedoch auch einen grossen Vortheil gegenüber dem constanten Strom, indem man im Haupt- und Brückenweig den Strom transformiren kann, d. h. einen Strom hoher Spannung und geringer Intensität in einen solchen geringer Spannung und hoher Intensität verwandeln kann und um gekehrt.

Zu diesem Zwecke benutzte ich ein Inductorium, diesen primäre Rolle aus vier Spulen nebeneinander von je ein Siemens Widerstand bestand; dieselben konnten hintereinander und parallel geschaltet werden, sodass man in der primären Rolle 0,25 bis 4 Siemens hatte. Ebenso bestand die secundäre Rolle aus vier Spulen zu je 100 Siemens, also 25—400 Siemens, wenn sie parallel oder hintereinander geschaltet wurden.

Waren nun in den vier Zweigen der Brücke kleine Widerstände, so wurde ein unterbrochener constanter Strom hineingeschickt, die primäre Rolle des Inductoriums in den Brückenweig gebracht und die secundäre mit dem optischen Telephon verbunden. Waren die Widerstände gross, so wurde das Inductorium mit passender Schaltung in den Hauptzweig gebracht, während in den Brückenweig das Telephon direct eingeschaltet wurde, dessen Widerstand auch 25—400 Siemens betrug, sodass immer in den sechs Zweigen des Brückensystems die Widerstände von derselben Grössenordnung waren.

Auf diese Weise konnte bei sehr verschiedenen Widerständen und Selbstpotentialen in den vier Zweigen der Brücke mit annähernd gleicher Empfindlichkeit gearbeitet werden.

Ich wende mich jetzt zu dem Zähler in dem Ausdruck für die Stromamplitude in dem Brückenweig:  $a_1 a_4 - a_2 a_3$ , und wir müssen im Folgenden untersuchen, unter welchen Bedingungen derselbe zu Null wird.

$a_1 a_4 - a_2 a_3$  ist im allgemeinen complex, es müssen also der reelle, wie der imaginäre Theil gleichzeitig Null werden. Demnach lässt sich von vornherein übersehen, dass, auch experimentell, immer zwei Bedingungen erfüllt werden müssen, damit der Strom im Brückenweig verschwindet. Diese Bedingungen enthalten Beziehungen zwischen  $p$ ,  $M$ ,  $c$  und Widerstände, welche diese Grössen unter einander zu vergleichen resp. zu messen gestatten.

1. Vergleich zweier Selbstpotentiale. (Fig. 18.) Inductionsrollen in den Zweigen 1 und 2.<sup>1)</sup> Die Widerstandsoperatoren der vier Zweige sind:

$$a_1 = w_1 + in p_1, \quad a_2 = w_2 + in p_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$\begin{aligned} 0 &= a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_1 + in p_1)w_4 - (w_2 + in p_2)w_3 \\ &= (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in (p_1 w_4 - p_2 w_3). \end{aligned}$$

Der reelle Theil = 0 gesetzt, gibt:

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0.$$

Der imaginäre Theil = 0 gesetzt, gibt:

$$p_1 w_4 - p_2 w_3 = 0$$

oder:

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4 = p_1 : p_2.^2)$$

Da die vier Widerstände bekannt sind, kann man das Verhältniss der Selbstpotentiale berechnen.

$p_1$  und  $p_2$  kann man im allgemeinen nicht ändern, man muss deshalb  $w_1$  und  $w_2$  so einrichten, dass  $w_1 : w_2 = p_1 : p_2$  ist, zugleich aber auch  $w_3$  und  $w_4$  so ändern, dass  $w_3 : w_4 = w_1 : w_2$  ist. Es sind dies zwei experimentelle Bedingungen, die nur durch Näherung zu erfüllen sind. Man verfährt dabei am bequemsten in folgender Art. In allen vier Zweigen ein Rheostat, 1 und 2 durch einen Brückendraht mit Schleifcontact verbunden, ebenso 3 und 4. In die Zweige 1 und 2 werden ausserdem noch die beiden zu untersuchenden Rollen eingeschaltet. Nun verkleinert man zuerst den Strom im Brückenzweig durch Stöpseln, schliesslich durch Verschiebung der Schleifcontacte, indem man erst auf dem einen Draht das Minimum sucht, dann auf dem anderen und so abwechselnd, bis Null erreicht ist.

In den Bedingungsgleichungen kommt die Periode  $n$  nicht vor, es muss deshalb, wenn sie erfüllt sind, für jeden beliebigen variablen Strom der Brückenzweig stromlos sein. Man kann daher die Nulleinstellung mit jedem Instrument: Galvanometer, Dynamometer und Telephon machen. Mit dem optischen Telephon erfolgt sie bedeutend leichter, sicherer und empfindlicher, als mit dem Hörtelephon, das bei dieser Methode gewöhnlich angewendet zu werden pflegt. Leichter

1) Die nicht besonders erwähnten Zweige enthalten nur einfache Widerstände ohne merkliches Selbstpotential oder Capacität.

2) Maxwell, Electr. and Magn. 2. § 757.

deshalb, weil auch bei grösseren Ausschlägen jede Verringerung derselben im Fernrohr sofort merklich ist, während das Ohr eine Aenderung der Tonstärke von 20 Proc. eben erst empfindet.<sup>1)</sup> Sicherer, weil die Fehlerquellen, auf welche ich weiter unten (p. 711) zu sprechen komme, geringeren Einfluss haben und sich übersehen lassen. Empfindlicher, weil das optische Telephon an und für sich empfindlicher ist, wie das Hörtelephon. Bei günstiger Anordnung der Brücke ist die Einstellung ebenso genau, wie bei reinen Widerständen, d. h. auf  $\frac{1}{100}$  Proc.

Diese hier besprochene Methode ist die Grundlage für alles übrige und soll im Folgenden mit Methode I oder Fall I bezeichnet werden.

2. Vergleich zweier Capacitäten. (Fig. 19.) In den Zweigen 1 und 2 je ein Condensator parallel geschaltet.

Als Widerstandsoperator eines Zweiges mit parallel geschaltetem Condensator von der Capacität  $c$  hatten wir oben gefunden:  $a = (a)/(1 + inc(a))$ , wo  $(a)$  der Widerstandsoperator des Zweiges ohne Condensator ist.

Demnach ist:

$$a_1 = \frac{w_1}{1 + in c_1 w_1}, \quad a_2 = \frac{w_2}{1 + in c_2 w_2}, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = \frac{w_1 w_4}{1 + in c_1 w_1} - \frac{w_2 w_3}{1 + in c_2 w_2} = (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in w_1 w_2 (w_4 c_2 - w_3 c_1),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0, \quad w_4 c_2 - w_3 c_1 = 0,$$

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4 = c_2 : c_1. ^2)$$

Das experimentelle Verfahren bei der Nulleinstellung ist hier wie in allen folgenden Fällen dasselbe wie im Fall 1 und bietet durchaus keine Schwierigkeiten.

Ist  $nc_1 w_1$  und  $nc_2 w_2$  klein gegen 1, so kann die Methode keine genauen Resultate geben, weil dann der imaginäre Theil von  $a_1 a_4 - a_2 a_3$  gegen den reellen klein ist, also wenig Einfluss auf die Intensität des Stromes im Brückenzeige hat. Da man sowohl bei der Periode  $n$  und auch bei  $w$  an

1) M. Wien, Wied. Ann. 36. p. 847. 1889.

2) Oberbeck, l. c. p. 822 u. 827.

gewisse Grenzen gebunden ist, so folgt daraus, dass man nur grössere Capacitäten mit Sicherheit auf diese Weise vergleichen kann.

2'. (Fig. 20.) Hat man wirklich zwei Condensatoren miteinander zu vergleichen, so ist es viel bequemer, dieselben direct in die Zweige 1 und 2 einzuschalten; es ist dann:

$$a_1 = \frac{1}{in c_1} \quad a_2 = \frac{1}{in c_2} \quad \text{und}$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_4 c_2 - w_3 c_1) in, \quad c_1 : c_2 = w_4 : w_3.$$

Da der reelle Theil immer gleich Null ist, hat man nur eine experimentelle Bedingung zu erfüllen. Es ist dies die älteste Methode zum Vergleich von zwei Capacitäten. Hat man jedoch die Capacität eines Leiters zu bestimmen (z. B. eines Kabels), so muss man die vorige Methode anwenden und im Zweig 2 durch einen passenden Widerstand mit parallelgeschaltetem Condensator bekannter Capacität compensiren.

3. Vergleich eines Selbstpotentials mit einer Capacität.<sup>1)</sup> (Fig. 21.) Inductionsrolle im Zweig 1; parallel geschalteter Condensator im Zweige 4:

$$a_1 = w_1 + in p_1, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = \frac{w_4}{1 + in c_4 w_4},$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_4 (w_1 + in p_1) - w_2 w_3 (1 + in c_4 w_4) \\ = (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in w_4 (p_1 - w_2 w_3 c_4),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0, \quad \frac{p_1}{c_4} = w_2 w_3.$$

Aus demselben Grunde, wie im vorigen Falle gibt diese Methode nur beim Vergleich grosser Selbstpotentiale und grosser Capacitäten genaue Resultate.

4. Vergleich eines gegenseitigen Inductionscoëfficienten mit einem Selbstpotential.<sup>2)</sup> (Fig. 22.) Im Zweige 1 befindet sich eine Rolle mit dem Selbstpotential  $p_1$ , darüber ist eine zweite Rolle geschoben, welche in den Hauptzweig eingeschaltet ist; der gegenseitige Inductionscoëfficient der beiden Rollen sei  $M$ .

Für den Zweig 1 gilt bei variablem Strom die Gleichung:

1) Maxwell, l. c. 2. § 778.

2) Maxwell, l. c. 2. p. 356. § 756.

$$V = i_1 w_1 + p_1 \frac{\partial i_1}{\partial t} + M \frac{\partial J}{\partial t}.$$

Ist  $J = e^{int}$ ,  $i_1 = k_1 e^{int}$ , so ist:

$$V = \left( w_1 + in p_1 + in \frac{M}{k_1} \right) k_1 e^{int},$$

daher der Widerstandsoperator:

$$a_1 = w_1 + in p_1 + in \frac{M}{k_1}, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in \left( p_1 + \frac{M}{k_1} \right),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0 \text{ Bedingungsgleichung I.}$$

Der imaginäre Theil = 0 gesetzt, gibt:

$$\frac{p_1}{M} = - \frac{1}{k_1}.$$

Die Gleichung  $\Sigma(k) = 0$  (vgl. p. 690) ergibt für den Verzweigungspunkt  $A$ :

$$k_1 + k_3 = 1.$$

Die Gleichung  $\Sigma(ka) = 0$  für den Kreisumlauf  $ACD$ :

$$k_1 a_1 - k_3 a_3 = 0,$$

da im Brückenweig der Strom Null sein soll.

Aus diesen drei Gleichungen folgt durch Elimination von  $k_1$  und  $k_3$  die zweite Bedingungsgleichung:

$$\frac{p_1}{M} = \left( 1 + \frac{a_1}{a_3} \right) = - \left( 1 + \frac{w_1}{w_3} \right).$$

Das negative Zeichen bedeutet, dass der Strom in den beiden Rollen entgegengesetzt gerichtet sein soll. Da die rechte Seite ihrem absoluten Werthe nach grösser ist, als 1, muss  $p_1 > M$  sein.

Die Einstellung erfolgt auch durch Widerstandsänderung, indem man das Verhältniss  $w_1/w_3$  variirt und  $w_2/w_4$  danach einrichtet, und ist offenbar auch nur durch Näherung möglich.

Es sind dies alles bekannte Methoden, welche dazu dienen, Selbstpotentiale, gegenseitige Inductionscoëfficienten und Capacitäten miteinander zu vergleichen. Wollte man die absoluten Werthe dieser Grössen erhalten, so musste man eine derselben, z. B. ein Selbstpotential kennen, indem man es berechnete oder nach der Maxwell'schen Methode<sup>1)</sup> durch Galvanometerausschläge maass; die Berechnung ist unsicher

1) Maxwell, Phil. Trans. 155. p. 475. 1865.

und die Messung gibt nur bei der allergrössten Sorgfalt zuverlässige Resultate.<sup>1)</sup>

Bei allen diesen vier Methoden können alle Messinstrumente (Telephon, Dynamometer, Galvanometer) zur Nulleinstellung benutzt werden, weil alle variablen Ströme, unabhängig von ihrer Form, gleichzeitig im Brückenweig verschwinden. Das optische Telephon hat hierbei nur den Vorzug, dass aus den oben angegebenen Gründen die Einstellung bequemer und sicherer erfolgt.

Ich habe diese Vergleichsmethoden hier nur deshalb ausführlicher besprochen, weil sie die Grundlage zu den folgenden Methoden bilden, welche gestatten, die absoluten Werthe von  $p$ ,  $c$ ,  $M$  direct zu messen.

Bis jetzt bestand der reelle Theil von  $a_1 a_4 - a_2 a_3$  immer nur aus  $w_1 w_4 - w_2 w_3$ , es musste also der Nullpunkt für Wechselstrom mit dem Nullpunkt für constanten Strom zusammenfallen. Bei etwas anderer Anordnung der Brücke treten Glieder zu dem reellen Theil von  $a_1 a_4 - a_2 a_3$  hinzu, welche von der Periode und den Grössen  $p$ ,  $c$ ,  $M$  abhängig sind; experimentell erscheint der Nullpunkt für Wechselstrom gegen den für constanten Strom verschoben: Wir haben hier einen Fall eines „modificirten Widerstandes“ (p. 691).

Der Vergleich des modificirten Widerstandes  $w'$  mit dem wahren Widerstand  $w$  gibt eine Beziehung für die zu messenden Grössen. Der imaginäre Theil von  $a_1 a_4 - a_2 a_3$ , gleich Null gesetzt, eine zweite. Wenn man aus diesen beiden Gleichungen die gesuchten Grössen ausrechnet, so erscheinen dieselben, ausgedrückt durch Widerstände und die Periode  $n$ , also durch lauter bekannte Grössen. Die Periode  $n$  ist die nothwendige Zeitgrösse, welche es ermöglicht, ein Selbstpotential  $[L^{+1}]$ , einen gegenseitigen Inductionscoefficienten  $[L^{+1}]$  oder eine Capacität  $[L^{-1} T^{+2}]$  mit einem Widerstand  $[L^{+1} T^{-1}]$  zu vergleichen.

$np$ ,  $nM$ ,  $1/nc$  haben die Dimensionen von Widerständen und es wird in den Einzelfällen besprochen werden, wie dieselben als solche gemessen werden.

<sup>1)</sup> Vgl. Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. XXII. p. 115. 1881 und Phil. Trans. 173. p. 677. 1882.



Um aber  $p$ ,  $M$  und  $c$  selbst zu erhalten, muss  $n$  genau bekannt sein.

Zu diesem Zweck wurden Saitenunterbrecher und optisches Telephon in der früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> auf einen Ton von bekannter Schwingungszahl eingestimmt.

Diesen Ton lieferte eine grosse König'sche Stimmgabel, welche 512 halbe Schwingungen in der Secunde machen sollte. Da dieselbe mit mehreren anderen ebensolchen Stimmgabeln, welche im Berliner physikalischen Institut vorhanden waren, nur Schwebungen von der Dauer mehrerer Secunden machte, wurde die Schwingungszahl als richtig angenommen. Jedenfalls war ihr Ton sehr constant, da die Aenderungen, welche von den geringen Schwankungen der Zimmertemperatur herrührten, zu vernachlässigen sind.

Eventuelle Fehler in der Einstimmung des optischen Telephons auf diese Stimmgabel können nur insofern schaden, als dadurch die Nulleinstellung weniger empfindlich wird. Es kommt vor allem darauf an, dass die Periode der Unterbrechung, also der Ton der Saite, genau mit dem der Stimmgabel übereinstimmt. Man erreicht dies am besten in der Weise, dass man die Schwebungen der beiden Töne nicht mit dem Ohr, sondern mit dem Auge verfolgt. Auf den Ton der Stimmgabel schwingt das optische Telephon, welches auf denselben Ton eingestimmt ist, direct durch Resonanz mit. Schlägt man nun die Stimmgabel in der Nähe des Telephons an und leitet zugleich einen schwachen Strom, der von der Saite unterbrochen wird, hindurch, so entstehen Schwebungen, welche man im Fernrohr in der Weise beobachtet, dass das helle Lichtband abwechselnd breiter und schmaler wird. Dieselben kann man so lange verfolgen, als der Ton der Stimmgabel noch stark genug ist, um einen genügenden Ausschlag hervorzurufen: bei mässigem Anschlagen etwa 5—10 Secunden. Durch Spannen kann man nun den Ton der Saite so reguliren, dass in dieser Zeit nicht mehr als etwa  $\frac{1}{2}$  Schwebung erfolgt. Soweit kommt man ohne Schwierigkeit, damit ist aber auch die Grenze der Genauigkeit der Einstimmung erreicht. Es bedeutet dies

---

1) M. Wien, l. c. II p. 685.

bei einem Tone von 256 ganzen Schwingungen einen Fehler bei der Bestimmung der Periode von weniger als  $\frac{1}{2560}$  d. h. ca.  $\frac{1}{3}$  pro Mille.

Vor jeder definitiven Nulleinstellung wurde die Einstimmung der Saite noch einmal controlirt und eventuell corrigirt, indem durch Verschiebung des Schleifcontactes ein passender Ausschlag hervorgerufen wurde und die Schwebungen beobachtet wurden, welche beim Anschlagen der Stimmgabel erfolgten.

Damit ist die Periode  $n$  gegeben; ich komme zur Messung von  $np$ ,  $1/nc$ ,  $nM$ .

5. Messung von Selbstpotentialen. (Fig. 23.) Die Anordnung der Brücke ist wie im Fall 1 (p. 695) nur wird zu der Rolle im Zweig 1 ein Nebenschluss mit dem Widerstand  $w_\beta$  gemacht. Die Rolle habe den Widerstand  $w_\alpha$  und das Selbstpotential  $p_1$  und der Theil des Zweiges 1, welcher ausserhalb dieser Verzweigung liegt, habe den Widerstand  $w_\gamma$ .

Dann ist der wahre Widerstand des Zweiges 1:

$$w_1 = w_\gamma + \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta},$$

der Widerstandsoperator des Zweiges 1:

$$a_1 = a_\gamma + \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\alpha + a_\beta} = w_\gamma + \frac{(w_\alpha + in p_1) w_\beta}{w_\alpha + w_\beta + in p_1}.$$

Ferner:

$$a_2 = w_2 + in p_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4.$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_4 \left\{ w_\gamma + \frac{(w_\alpha + in p_1) w_\beta}{w_\alpha + w_\beta + in p_1} \right\} - w_3 (w_2 + in p_2)$$

$$0 = w_4 \left\{ w_\gamma (w_\alpha + w_\beta) + w_\alpha w_\beta + in p_1 (w_\beta + w_\gamma) \right\}$$

$$- w_3 \left\{ w_2 (w_\alpha + w_\beta) - n^2 p_1 p_2 + in (p_1 w_2 w_3) + p_2 (w_\alpha + w_\beta) \right\}.$$

Der reelle Theil ist:

1) Wie schon der Widerstandsoperator des Zweiges 1 zeigt, ist eigentlich der Widerstand des Zweiges 1 und nicht der des Zweiges 2 modificirt und zwar vergrößert.

Diese Vertauschung ist durch Hinübermultipliciren des Nenners von  $a_1 = (w_\alpha + w_\beta + in p_1)$  entstanden. Sie ist, da es bei der Nulleinstellung nur auf das Verhältniss  $w_1/w_2$  ankommt, gestattet und vereinfacht die Formeln.

$$\begin{aligned}
 w_4 \left\{ w_1 + \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta} \right\} - w_3 \left( w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta} \right) &= w_4 w_1 - w_3 \left( w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta} \right) \\
 &= w_4 w_1 - w_3 w_2' = 0. \quad w_2' = w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta} \quad \text{also:} \\
 n^2 p_1 p_2 &= (w_2 - w_2') (w_\alpha + w_\beta).
 \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite der Gleichung sind  $w_\alpha$ ,  $w_\beta$ ,  $w_2$  als wahre Widerstände der betreffenden Zweige bekannt.  $w_2'$  ist der „modificirte Widerstand“ des Zweiges 2, wie er sich aus der Nulleinstellung ( $w_2' = w_4 w_1 / w_3$ ) ergibt.

Der imaginäre Theil von  $a_1 a_4 - a_2 a_3$  gibt  $= 0$  gesetzt, eine zweite Gleichung für  $p_1$  und  $p_2$ :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{w_\beta (w_\alpha + w_\beta)}{w_4 (w_\beta + w_\gamma) - w_2 w_3}.$$

Dies Verhältniss kann natürlich auch für sich nach der Methode 1 bestimmt werden.

Es liefert also der reelle Theil, gleich Null gesetzt, das Product von  $p_1$  und  $p_2$ ; der imaginäre Theil den Quotienten, und damit sind die beiden Grössen selbst bekannt. Offenbar werden hierbei immer gleichzeitig die Selbstpotentiale von zwei Rollen bestimmt.

Experimentell ist die Anordnung genau wie im Fall 1: in allen vier Zweigen ein Rheostat, zwischen Zweig 1 und 2 ein Brückendraht, ebenso zwischen 3 und 4. In die Zweige 1 und 2 werden auch die beiden Rollen eingeschaltet, deren Selbstpotential bestimmt werden soll. Nur wird zu der einen Rolle ein Nebenschluss mit bekanntem Widerstand  $w_\beta$  gemacht, der am besten zwischen dem wahren und dem scheinbaren Widerstand der Rolle liegt. Für verschiedene Werthe von  $w_\beta$  erhält man mehrere gleichberechtigte Werthe für  $p_1$  und  $p_2$ .

Die Nulleinstellung erfolgt auch, wie im Fall 1, indem man auf den beiden Brückendrähten abwechselnd das Minimum des Ausschlags sucht, bis derselbe zu Null wird.

Man merkt bei dieser Einstellung überhaupt nicht, dass dieser Fall wesentlich von dem Maxwell'schen Fall 1 verschieden ist; erst wenn man die wahren Widerstände der vier Zweige berechnet oder einen constanten Strom durch das System schickt, zeigt es sich, dass der im Wechselstrom gefundene Nullpunkt durchaus nicht mit dem für constanten Strom zusammenfällt.

Die Nulleinstellung ist hier jedoch nur ermöglicht durch die Resonator-artige Eigenschaft des optischen Telephons, nämlich für den Sinusstrom der Periode, auf welche es eingestimmt ist, mehr als 100fach empfindlicher zu sein, als für jeden anderen Sinusstrom. Denn die Nulleinstellung ist von der Tonhöhe abhängig, ( $w_2' = w_2 - n^2 p_1 p_2 / (w_2 + w_2')$ ): während der Strom der Grundperiode  $w$  verschwindet, sind die Sinusströme der höheren Perioden  $2n, 3n \dots$ , wie sie ein Inductorium liefert, noch alle mehr oder weniger stark vorhanden. Hörtelephon und Dynamometer lassen sich daher zur Nulleinstellung nicht benutzen; bei Anwendung des optischen Telephons stören jedoch diese Ströme höherer Periode nicht, weil dies Instrument für alle Ströme ausser dem der Grundperiode unempfindlich ist.

Hat man annähernd reine Sinusströme, wie eine Wechselstrommaschine oder ein Sinusinductor sie liefern, zur Verfügung, so kann man bei dieser und den folgenden Methoden das Hörtelephon oder Dynamometer anwenden, nur dürften die Fehler, welche von unvermeidlichen Aenderungen der Tourenzahl herrühren, verhältnissmässig gross sein, weil die Einstellung von dem Quadrat der Tonhöhe abhängig ist.

Auch bei meinen Messungen scheint die grösste Fehlerquelle die Unsicherheit der Periode gewesen zu sein, obgleich dieselbe, wie oben auseinander gesetzt, mit Hülfe einer König'schen Stimmgabel bis auf Bruchtheile von  $1/1000$  genau festgestellt und festgehalten werden konnte. Die Nulleinstellung selbst gewährte gemäss der Empfindlichkeit des Apparats eine erheblich grössere Genauigkeit (ca.  $1/100$  Proc.)

Eine zweite Fehlerquelle, auf welche keine Rücksicht genommen wurde, ist die Aenderung des Widerstandes der Kupferdrahtrollen infolge der Inconstanz der Zimmertemperatur. Indessen dürfte ihr Einfluss nicht sehr gross gewesen sein, da meist grössere Neusilberwiderstände zugeschaltet waren.

Zur Erläuterung der Methode diene ein Beispiel:

Es wurde das Selbstpotential von zwei Galvanometerrollen bestimmt, von denen die eine einen Widerstand von 3,33 S.-E., die andere von 0,82 S.-E. besass. Es wurden zwei Einstellungen gemacht, indem das eine mal zur Rolle I

28 S.-E., das andere mal 18 S.-E. parallel geschaltet wurden. Bei der ersten Einstellung wurde der Ausschlag Null, als sich befand:

Im Zweige 1: Rolle I ( $w_a = 3,33$  S.), parallel geschaltet  $w_\beta = 28,0$  S. und  $w_\gamma = 45,1$  cm Brückendraht (1 cm = 0,0138 S.).  
 $w_1 = 3,598$  S.

Zweig 2: Rolle II = 0,82 S. + 1 S. (Rheostatenwiderstand) + 54,9 cm Brückendraht = 2,579 S. =  $w_2$ .

Zweig 3: 53 S. + 52,6 cm Brückendraht (1 cm = 0,0139 S.)  
 $w_3 = 53,73$  S.

Zweig 4: 10,04 (corrigirt. Rheostatenwiderstand) + 47,4 cm Brückendraht:  
 $w_4 = 10,699$  S.

Hieraus:  $w_2' = \frac{3,598 \cdot 10,699}{53,731} = 0,716$  S.

Man sieht, dass der „modificirte Widerstand“  $w_2'$  durchaus von dem wahren Widerstand  $w_2 = 2,579$  verschieden ist.  
 $n^2 p_1 p_2 = (w_2 - w_2')(w_a + w_\beta) = 1,863 \cdot 31,33 = 58,38$  (Siemens)<sup>2</sup>

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{w_a + w_\beta}{\frac{w_4}{w_3}(w_\beta + w_\gamma) - w_3} = \frac{31,33}{\frac{10,699}{53,731} \cdot 28,622 - 2,579} = 10,042,$$

$$p_1 = \frac{\sqrt{10,042 \cdot 58,38} \cdot 10^9}{2\pi \cdot 256 \cdot 1,06} = 1,4201 \cdot 10^7 \text{ cm.}$$

$$p_2 = 1,4141 \cdot 10^6 \text{ cm.}$$

Die andere Einstellung bei  $w^\beta = 18,0$  S. ergab:

$$w_2' = 1,037, \text{ wenn } w_2 = 3,777 \text{ war.}$$

$$\text{Demnach: } n^2 p_1 p_2 = 2,740 \cdot 21,33 = 58,45$$

$$\frac{p_1}{p_2} = 10,038.$$

$$p_1 = 1,4205 \cdot 10^7 \text{ cm, } p_2 = 1,4152 \cdot 10^6 \text{ cm.}$$

Diese Werthe unterscheiden sich von den obigen um weniger als  $\frac{1}{1000}$ .

6. Messung von Capacitäten. (Fig. 24.) Die Anordnung der Brücke ist, wie im Fall 2' (p. 697, Fig. 22) und wird ebenso wie im vorigen Fall zu dem Zweige 1, ein Nebenzweig mit bekanntem Widerstand ( $w_1$ ) gemacht, und in den Zweig 2 hinter den Condensator auch ein Widerstand ( $w_2$ ) eingeschaltet. Im Zweige 1 haben wir einen Widerstand und eine Capacität parallel geschaltet; im Zweig 2 einen Wider-

stand und eine Capacität hintereinander geschaltet. Es sind demnach die Widerstandsoperatoren:

$$a_1 = \frac{w_1}{1 + i n c_1 w_1}, \quad a_2 = w_2 + \frac{1}{i n c_2}, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4, \\ o = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_1 w_4 - w_3 \left(1 + i n c_1 w_1\right) \left(w_2 + \frac{1}{i n c_2}\right).$$

Der reelle Theil gibt:

$$w_1 w_4 - w_3 \left(w_2 + \frac{w_1 c_1}{c_2}\right) = 0, \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{w_2 - w_3}{w_1} = \frac{w_4}{w_3} - \frac{w_2}{w_1}.$$

Der imaginäre Theil:

$$n^2 c_1 c_2 w_1 w_2 = 1, \quad c_1 c_2 = \frac{1}{w_1 w_2 n^2}.$$

Wir haben wieder Quotient und Product der gesuchten Grössen, also diese selbst.

Experimentell verfährt man in folgender Art:  $w_1$  und  $w_2$  sind Rheostaten; jedoch sind die Zweige 1 und 2 diesmal nicht durch einen Brückendraht verbunden, weil es hauptsächlich auf das Product von  $w_1$  und  $w_2$  ankommt ( $n^2 c_1 c_2 = 1/w_1 w_2$ ), welches durch Aenderung von  $w_1 : w_2$  mittelst des Schleifcontacts wenig beeinflusst werden würde. Man verändert nun  $w_1$  oder  $w_2$ , stellt dabei mit dem Schleifcontact zwischen  $w_3$  und  $w_4$  immer auf das Minimum ein, bis man Null erhält. Eine Einstellung, die, wie gesagt, weder hier noch in allen anderen Fällen, irgendwelche experimentellen Schwierigkeiten bietet. Wie beim vorigen Fall, misst man hierbei auch immer zwei Capacitäten gleichzeitig.

Die Empfindlichkeit der Methode nimmt ebenso, wie oben bei Fall 2 und 2', mit der Grösse der Capacitäten ab, weil, wenn  $c_1$  und  $c_2$  klein sind,  $w_1$  und  $w_2$  sehr gross gemacht werden müssen, damit  $n^2 c_1 c_2 w_1 w_2 = 1$  wird.

Auf diese Weise wurden die Capacitäten eines Glimmercondensators  $c_1$  von Siemens und Halske und eines Paraffincondensators  $c_2$  gemessen, welche beide etwa 1 Mikrofaraad betragen sollten.

Bei einem ersten Versuch erhielt ich den Strom Null, wenn  $w_1 = 700,5$   $w_2 = 700$   $w_3 = 14,88$   $w_4 = 28,52$  war.

$$c_1 c_2 = \frac{1,06^2}{700,5 \cdot 700 \cdot \pi^2 \cdot 512^2} = 0,8857 \cdot 10^{-30} \cdot \frac{\text{sec}^2}{\text{cm}} \quad c_1 = 0,9017.$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{28,52}{14,88} - \frac{700}{700,5} = 0,9179.$$

$$c_2 = 0,9823.$$

Bei einem zweiten Versuch war:

$$w_1 = 983,0 \quad w_2 = 500 \quad w_3 = 17,89 \quad w_4 = 25,50.$$

$$c_1 c_2 = \frac{1,06^2}{983,0 \cdot 500 \cdot \pi^2 \cdot 512^2} = 0,8836. \quad c_1 = 0,9001.$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{25,50}{17,89} - \frac{500}{983} = 0,9168. \quad c_2 = 0,9817.$$

Die Differenzen sind bei  $c_1$  grösser, als sie bei der Genauigkeit der Methode zulässig erscheinen.

Dieselben erklären sich aus einer Leitung oder einem Nebenschluss des Paraffincondensators. Ich bemerkte dies, als ich nach Methode 2' die beiden Condensatoren direct mit einander verglich ( $w_1 = \infty$ ,  $w_2 = 0$ ). Ich erhielt hierbei überhaupt nicht den Strom Null, sondern nur ein Minimum und musste zum Glimmercondensator,  $w_2 = 5,6$  Siemens<sup>1)</sup> hinzufügen, um den Strom zum Verschwinden zu bringen. Wir haben hier also denselben Fall, wie den eben betrachteten, nur dass, da  $w_2$  verhältnissmässig klein ist,  $w_1$  — der Widerstand des Paraffincondensators oder des Nebenschlusses — gross sein muss. Es berechnete sich  $w_1$  aus der Gleichung  $w_1 w_2 = 1/n^2 c_1 c_2$  als 88000 Siem., indem die oben erhaltenen angenäherten Werthe von  $c_1$  und  $c_2$  benutzt wurden.

Dieser Nebenschluss von 88000 S. muss als zweiter Nebenschluss den obigen von 700,5, resp. 983,0 hinzugefügt werden. Dadurch wird  $w_1$  kleiner:

$$w_1 = \frac{700,5 \cdot 88000}{88700,5} = 695,0, \quad w_1 = \frac{983,0 - 88000}{88983} = 972,1.$$

Danach berechnet sich im Versuch 1:

$$c_1 c_2 = 0,8928 \quad c_1 = 0,9015 \cdot 10^{-15} \cdot \text{cm}^{-1} \text{sec}^2$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 0,9101 \quad c_2 = 0,9904 \cdot 10^{-15} \cdot \text{cm}^{-1} \text{sec}^2.$$

Beim Versuch 2:

$$c_1 c_2 = 0,8934 \quad c_1 = 0,9021 \cdot 10^{-15} \cdot \text{cm}^{-1} \text{sec}^2$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 0,9109 \quad c_2 = 0,9904 \cdot 10^{-15} \cdot \text{cm}^{-1} \text{sec}^2.$$

1) Dieser hinzuzufügende Widerstand war an verschiedenen Tagen verschieden. Ein Beweis für die Inconstanz der Paraffincondensatoren vgl. Oberbeck, l. c. p. 837. Die hier angeführten Messungen wurden innerhalb einer Viertelstunde gemacht, sodass eine Aenderung der Condensatoren nicht zu befürchten war.



Diese Werthe stimmen gut untereinander überein und ihr Verhältniss auch gut mit dem bei directer Vergleichung gefundenen Werthe:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{20,675}{22,715} - \frac{5,6}{88000} = 0,9103.$$

Ich habe die ganze Sache nur deshalb so ausführlich dargelegt, um zu beweisen, wie exact die Methode auch interne Fehler der Apparate aufzudecken und zu messen gestattet.

7. Gleichzeitige Messung einer Capacität und eines Selbstpotentials. (Fig. 25.) Im Zweige 1 Selbstinduction und parallel geschaltete Capacität; also analog dem Maxwell'schen Fall 3; nur dass statt wie dort im Zweig 4, im Zweig 1 die Capacität parallel geschaltet ist:

$$a_1 = \frac{w_1 + in p_1}{1 + in c_1 (w_1 + in p_1)} = \frac{w_1 + in p_1}{(1 - n^2 c p) + in c_1 w_1}$$

$$a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_1 + in p_1) w_4 - w_2 w_3 (1 - n^2 c p + in c_1 w_1).$$

Der reelle Theil = 0 gibt:

$$0 = w_1 w_4 - w_2 w_3 (1 - n^2 c_1 p_1) \quad n^2 c_1 p_1 = 1 - \frac{w_2'}{w_2} = 1 - \frac{w_1 w_4}{w_2 w_3}.$$

Der imaginäre Theil = 0 gesetzt:

$$p_1 w_4 - w_1 w_2 w_3 c_1 = 0 \quad \frac{p_1}{c_1} = \frac{w_1 w_2 w_3}{w_4}.$$

Die experimentelle Anordnung und die Nulleinstellung erfolgt wie in den vorigen Fällen. Damit die Methode gute Resultate gibt, darf  $n^2 c_1 p_1$  nicht klein gegen 1 sein.

Nach dieser Methode wurde die Capacität des schon im vorigen Falle gemessenen Glimmercondensators und das Selbstpotential einer Rolle von 69,0 S. Widerstand bestimmt.

Der Strom im Brückenzeig verschwand, wenn:

$$w_1 = 331,9, \quad w_2 = 570, \quad w_3 = 23,503, \quad w_4 = 20,887$$

gemacht wurde. Hieraus:

$$w_2' = \frac{w_1 w_4}{w_3} = 294,9, \quad n^2 c_1 p_1 = 1 - \frac{294,9}{570} = 0,4826,$$

$$\frac{p_1}{c_1} = 2,129 \cdot 10^5. (\text{Siemens})^2,$$

$$c_1 = 0,9918 \cdot 10^{-15} \cdot \text{cm}^{-1} \text{sec}^2, \quad p_1 = 1,993 \cdot 10^3 \text{ cm.}$$

Der Werth für die Capacität ist hier etwas grösser, als der nach der vorigen Methode gefundene (0,9904 Mikrofarad). Es liegt dies vermuthlich daran, dass man bei dieser Methode die Capacität der Rolle selbst mitmisst, wodurch die Capacität des Condensators zu gross erscheint.<sup>1)</sup>

8. Messung eines gegenseitigen Inductionscoefficienten. (Fig. 26.)  $e, i, w, p$  seien electromotorische Kraft, Stromintensität, Widerstand und Selbstpotential eines Leiters.  $E, J, W, P$  seien die analogen Grössen eines benachbarten Leiters;  $M$  ihr gegenseitiger Inductionscoefficient. Dann gelten die Differentialgleichungen:

$$M \frac{\partial J}{\partial t} + p \frac{\partial i}{\partial t} + wi - e = 0.$$

$$M \frac{\partial i}{\partial t} + P \frac{\partial J}{\partial t} + WJ - E = 0.$$

Ist  $E = 0$ ,  $i = e^{\text{int}}$  und demnach  $J = \alpha e^{\text{int}}$ , so wird:

$$e = (w + in \alpha M + in p) e^{\text{int}}, \quad 0 = in M + \alpha (in P + W).$$

Wenn man  $\alpha$  aus der zweiten Gleichung berechnet und in die erste einsetzt, wird:

$$e = \left\{ w + \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} W + in \left( p - \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} P \right) \right\} e^{\text{int}}.$$

Es ist also der Widerstandsoperator eines Leiters mit gegenseitiger Induction:

$$a = w + \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} W + in \left( p - \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} P \right).$$

Durch die gegenseitige Induction treten sowohl zum reellen, wie zum imaginären Theil Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind. Wir haben hier also wieder einen Fall eines „modificirten Widerstandes“ und eines „modificirten Selbstpotentials“:

1) Bei einer nachträglichen Messung ergab sich die Capacität der Rolle als ziemlich gross (p. 712).

2) Maxwell, Phil. Tr. 155. p. 474. 1865. Rayleigh (Phil. Mag. 22. p. 484. 1886) hat diese Gleichungen zur Bestimmung von  $M$  angewendet und dabei das Hörtelephon benutzt. Es ist dies nur möglich, wenn im secundären Kreis  $nP$  gross gegen  $W$  ist. Dann sind  $w'$  und  $p'$  merklich unabhängig von  $n$  und es fällt der Nullpunkt der Obertöne in die Nähe des Nullpunktes für den Grundton, sodass erstere nicht stören. Rayleigh arbeitete mit sehr hohen Schwingungszahlen, mithin war diese Bedingung erfüllt.

$$w' = w + \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} W, \quad p' = p - \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} P. \quad (2)$$

Experimentell erhält man beides,  $p'$  und  $w'$ , durch die Nulleinstellung nach Methode 1, indem man den Zweig 1, in welchem die gegenseitige Induction stattfindet, so auffasst, als ob er wirklich den Widerstand  $w'$  und das Selbstpotential  $p'$  hätte.

Man erhält dann durch die Nulleinstellung:

$$w' = \frac{w_2 w_3}{w_4}, \quad p_1' = \frac{p_2 w_3}{w_4}.$$

Sind  $p_1 p_2 P$  bekannt, so ergeben sich durch diese eine Einstellung zwei Werthe für  $M$  durch die Gleichungen:

$$n^2 M^2 = (w_1' - w_1) \frac{W^2 + n^2 P^2}{W}, \quad n^2 M^2 = (p_1 - p_1') \frac{W^2 + n^2 P^2}{P}.$$

Sind  $p_1 p_2 P$  nicht bekannt, so erhält man aus zwei Einstellungen mit verschiedenem  $W$  zwei Paare solcher Gleichungen, aus denen sich  $p_1 p_2 M P$  berechnen lassen.

Für beide Fälle soll ein Beispiel gebracht werden.

Beispiel 1. Bifilar gewickelte Rolle.

Widerstand der primären Rolle = 1,667 S.

„ „ secundären „ = 1,662

Selbstpotential der primären Rolle  $p_1 = 3,558 \cdot 10^6$  cm

„ „ secundären „  $P = 3,556 \cdot 10^6$  cm

Versuch I, im secundären Kreis 2 S. zugeschaltet.

$W = 3,662$ .

Null für:  $w_1 = 2,450$ ,  $w_2 = 7,412$ ,  $w_3 = 7,507$ ,  $w_4 = 10,903$ ,

$$w_1' = \frac{w_2 w_3}{w_4} = 5,115, \quad nM = 6,045 \text{ Siemens},$$

$$M = 3,546 \cdot 10^6 \text{ cm};$$

$$np_1 = 6,067, \quad np_1' = 1,660, \quad nM = 6,042,$$

$$M = 3,544 \cdot 10^6 \text{ cm}.$$

Versuch II, im secundären Kreis 4 S. zugeschaltet.

$W = 5,662$ .

$$w_1 = 1,81, \quad w_2 = 4,083, \quad w_3 = 12,676, \quad w_4 = 10,734,$$

$$w_1' = 4,822, \quad nM = 6,053, \quad M = 3,549 \cdot 10^6 \text{ cm};$$

$$np_1 = 6,067, \quad np_1' = 2,847, \quad nM = 6,047,$$

$$M = 3,547 \cdot 10^6 \text{ cm}.$$

Der mittlere Fehler bei der Messung von  $M$  beträgt etwa  $\frac{1}{2}$  promille.

Beispiel 2. Du Bois'sches Inductorium.

Widerstand der primären Rolle 0,999 S.

" " secundären " 396,5 S.

$M$ ,  $p_1$ ,  $P$  zu bestimmen.

Der Strom verschwand für:

I.  $W = 996,5$ .

$w_1 = 1,01$ ,  $w_2 = 4,18$ ,  $w_3 = 11,47$ ,  $w_4 = 35,92$ ,

also:  $w'_1 = 1,335$ .

II.  $W = 1996,5$ .

$w_1 = 1,289$ ,  $w_2 = 3,92$ ,  $w_3 = 10,738$ ,  $w_4 = 25,652$ ,

$w'_1 = 1,641$ .

Aus diesen zwei Einstellungen, die innerhalb weniger Minuten zu machen sind, lassen sich, wie gesagt,  $p$ ,  $P$  und  $M$  berechnen. Es ergab sich:

$np = 1,14$ ,  $nM = 38,0$ ,  $nP = 1587$  Siemens,

$p = 6,69 \cdot 10^5$  cm,  $M = 2,23 \cdot 10^7$  cm,  $P = 9,31 \cdot 10^8$  cm.

Ein besonderer Fall gegenseitiger Induction findet statt, wenn sich in der Nähe der Rollen Metallmassen befinden, in welchen Foucault'sche Ströme entstehen. Auch hier wird Widerstand und Selbstpotential modificirt, und man kann  $w'$  und  $p'$  in derselben Weise bestimmen wie oben. Der Einfluss auch kleiner Metallmassen ist ziemlich gross, z. B. erhielt ich bei einer auf ein Messingrohr gewickelten Rolle  $w = 1,11$ ,  $w' = 1,32$  S. Ist es, wie hier, nicht möglich, die Metallmassen von der Rolle zu entfernen, so kann man  $p$  selbst nicht messen. Im Grunde hat dies auch keinen Werth, da bei Wechselströmen faktisch doch nur die modificirten Grössen  $w'$  und  $p'$  in Frage kommen. Allerdings sind sie in diesem Falle unbekannte Functionen der Periode, müssen also für verschiedene Perioden besonders bestimmt werden. Ich bemerke hier, dass, falls nicht reine Sinusströme vorliegen, diese Einstellungen mit dem Hörtelephon bei Anwesenheit kleiner Metallmassen schwierig und fehlerhaft, bei grösseren, gut leitenden, überhaupt nicht möglich sind, weil die Obertöne zu sehr stören. Man darf dies Instrument für genauere Messungen nur gebrauchen, wenn der Maxwell's-

sche Fall I ganz rein vorliegt: es darf nicht auf ein Tonminimum eingestellt werden, sondern es muss das Geräusch im Telephon ganz verschwinden, und dieser Nullpunkt mit dem für constanten Strom zusammenfallen.

In Eisenmassen treten die Foucault'schen Ströme natürlich noch viel stärker auf, und auch bei einem Kern von feinstem Blumendraht habe ich noch eine merkliche Verschiebung des Nullpunktes gefunden. Die Nulleinstellung bei Rollen mit festem Eisenkern erwies sich als etwas abhängig von Stärke und Form des Wechselstromes; es sind daher die nach obigen Methoden gefundenen Werthe für  $p'$  und  $w'$  hier nur als Annäherungen (bis auf ca. 1 Proc.) zu betrachten.

Eine andere Schwierigkeit bei der Messung der Inductionsconstanten ist die *Capacität*, welche eng gewickelte Rollen selbst besitzen. Jedoch ist dieselbe bei Rollen von geringem Widerstande nicht merklich. Bei grösseren hängt die Capacität hauptsächlich von der Art und Weise der Wickelung ab, und kann dieselbe jedenfalls immer gemessen und in Rechnung gezogen werden. Dies geschieht in folgender Art:

Es sollen zwei Rollen nach Methode I verglichen werden, von denen die eine im Zweige 1 merkliche Capacität besitzt, die andere im Zweige 2 nicht. Dann sind die Widerstandsoperatoren der vier Zweige:

$$a_1 = \frac{(a)}{1 + inc(a)} = \frac{w_1 + in p_1}{1 + inc(w_1 + in p_1)} = \frac{w_1 + in p_1}{(1 - n^2 c p_1) + inc w_1},$$

$$a_2 = w_2 + in p_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_1 - a_2 a_3 = \frac{w_4 (w_1 + in p_1)}{1 - n^2 c p_1 + inc w_1} - (w_2 + in p_2) w_3.$$

Der reelle Theil gleich Null gesetzt gibt:

$$n c_1 = \frac{w_2 - w_2'}{n p_1 w_3 + n p_2 w_1},$$

also auch hier ein modificirter Widerstand und Verschiebung des Nullpunktes.

Der imaginäre Theil:

$$n c_1 = \frac{-n p_1 \frac{w_4}{w_3} + n p_2}{n^2 p_1 p_2 - w_1 w_2}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man  $p_1$  und  $c$ .

Bei einfach gewickelten Rollen ergab sich erst bei sehr vielen Windungen aus dünnem Draht eine merkliche Capacität. So erhielt ich bei einer Rolle von 64,8 S. Widerstand und einem Selbstpotential  $p = 4,85 \cdot 10^9 \text{ cm}$  noch keine Verschiebung des Nullpunktes. Beim Vergleich dieser Rolle mit einer anderen von 2921 S. Widerstand ergab sich für letztere  $p = 3,97 \cdot 10^9 \text{ cm}$ ,  $c = 7,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$ . Also auch noch eine sehr kleine Capacität. Hingegen für eine *bifilar* gewickelte Rolle von dem Widerstand 135,1 S. und dem Selbstpotential  $7,67 \cdot 10^9 \text{ cm}$  war  $c = 1,39 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$ . Die im Fall 7 (p. 707) benutzte Rolle ergab bei  $w = 69 \text{ S.}$  und  $p = 1,99 \cdot 10^9 \text{ cm}$ ,  $c = 1,9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2$ .

Von der Einstellung mit dem Hörtelephon gilt dasselbe wie oben.

Physikal. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

**IX. Das Quadrantelectrometer als Untersuchungs-  
apparat für electriche Drahtwellen;  
von Alfred Franke.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 27–28.)

Um die Gesetze electriche Schwingungen, die nach der Methode des Hrn. Hertz durch die Entladungen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums erzeugt werden, auch quantitativ zu verfolgen, ist zuerst durch die Herren Rubens und Ritter<sup>1)</sup> mit Erfolg die Wärmewirkung der Wellen benutzt worden. Diese äusserst empfindliche bolometrische Methode ist dann von Hrn. Rubens<sup>2)</sup> noch weiter angewendet worden, um stehende Drahtwellen bezüglich ihrer Intensitätsverhältnisse zu untersuchen, und es ist ihm gelungen, Schwingungsform und Amplitude derselben mit recht grosser Genauigkeit festzustellen. Ferner hat Hr. Hertz<sup>3)</sup> selbst zum ersten Male gezeigt, dass auch die mechanischen Kräfte der Schwingungen in Drähten zu Messungen sehr wohl brauchbar sein können. Die Methode von Hrn. Hertz ist eine rein electrometrische; dass er keines der gewöhnlichen Electrometer benutzte, war wohl wesentlich dadurch bedingt, weil es ihm darauf ankam, neben den Wirkungen der electriche Kraft auch die der magnetischen der Untersuchung zu unterwerfen, wozu sich natürlich die gebräuchlichen Formen des Electrometers nicht in Anwendung bringen liessen. Die vorliegende Mittheilung soll nun zeigen, wie zur Untersuchung der electriche Kräfte von Drahtwellen auch die übliche Form des Quadrantelectrometers mit Erfolg zur Anwendung gelangen kann. Die Anordnung meiner Versuche ist die folgende. Die Wellen wurden erzeugt

1) H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. 40. p. 55. 1890.

2) H. Rubens, Wied. Ann. 42. p. 154. 1891.

3) H. Hertz, Wied. Ann. 42. p. 407. 1891.



durch die Entladungen eines mittelgrossen Ruhmkorff'schen Inductoriums von etwa 15 mm grösster Funkenlänge, auf welchem selbst ein kleiner Funkenentlader, beiderseits 15 cm lang, mit kleinen Polkugeln von 12 mm Durchmesser angebracht war. Von den Polen aus führten dann sehr dünne, ca. 50 cm lange Kupferdrähte zu quadratischen Zinkblechplatten von 40 cm Seite, welche lothrecht zur Axenrichtung des Inductoriums und vertical stehend in Holzrahmen befestigt waren. Diesen „primären“ Platten parallel gegenüber standen gleich grosse „secundäre“, welche ebenfalls in schwachen Holzrahmen stehend durch eine Art Schlittenvorrichtung zu den primären Platten in beliebige Distanz gebracht werden konnten. Von diesen beiden secundären Platten führten 1 mm starke Kupferdrähte zunächst etwa 1 m aufwärts, um dann horizontal etwa 2 m über dem Fussboden parallel zu einander und in einer gegenseitigen Entfernung von 35 cm sich in den Raum hinaus zu erstrecken. Die Drähte waren mittelst Schnüren gespannt, welche der Isolirung wegen vorher in Paraffin ausgekocht waren, ebenso wurden die Holzrahmen, in denen die Blechplatten sassen, mit Paraffin ausgestrichen. Hr. Rubens<sup>1)</sup> hat die Intensität der Drahtwellen mittelst kleiner Leydener Flaschen aus Glas als Isolator, die über die Drähte geschoben waren, seiner bolometrischen Messung zugänglich gemacht. Ich benutzte eine ganz ähnliche Methode für die electrometrische Messung, nur dass ich die Glasröhren, welche, wenn nicht äusserst vorsichtig gekühlt, beim Verschieben auf den Drähten leicht zerspringen, durch Kautschukröhrchen von 6 cm Länge und 1,5 cm Dicke ersetzte. Die hohe Lage der Drähte über dem Boden (2 m), welche vorerst durch die örtlichen Verhältnisse im Laboratorium bedingt war, zeigte sich für meine Methode als recht praktisch, indem man so vom Fernrohr aus, mit welchem die Ausschläge des Electrometers beobachtet werden, bequem die durch ein Querholz verbundenen beweglichen Kautschukröhrchen, resp. die über die Drähte gelegte Lecher'sche „Brücke“ längs der Drähte verschieben kann. Zu diesem Zwecke wurde eine in sich

1) H. Rubens, l. c. p. 156.

zurücklaufende Schnur in der Mitte zwischen den Drähten über zwei feste Rollen geführt und in dieselbe je nach Bedarf die beweglichen Leydener Flaschen oder die „Brücke“ eingeschaltet. Am Ende der Drähte befanden sich zwei ganz gleiche, an Capacität meist etwas grössere feste Flaschen. Um die beweglichen Röhrchen war je ein dünner, elastischer Messingdraht dreimal herumgewunden und bildete so die äussere Belegung der Leydener Flasche; mittelst eines Beetz'schen Schlüssels, zu welchem die spiralige Leitung sowohl von den beweglichen als von den festen Flaschen führte, konnten diese mit einem Edelmann'schen Quadrantelectrometer leitend verbunden werden. Man sieht, dass das Electrometer in verschiedenen Schaltungen benutzt werden kann. Leitet man das Quadrantenpaar I zur Erde ab, während man das Paar II mit dem ersten Draht (mittelst der Leydener Flaschen) verbindet und die Nadel mit dem zweiten Draht, so wird infolge der jederzeit entgegengesetzten Ladungen von Quadrantenpaar II und Nadel ein Ausschlag der letzteren erfolgen. Dieser ist jedoch noch leicht zu vergrössern, indem man, statt das Quadrantenpaar I zur Erde abzuleiten, dasselbe noch in Doppelschaltung mit der Nadel verbindet; denn es wird dann der durch Anziehung von Quadrantenpaar II und Nadel bewirkte Ausschlag noch durch die Abstossung von Quadrantenpaar I und Nadel unterstützt. Das Experiment bestätigt diese Ueberlegung und man hat durch diese Schaltungsweise den Vortheil, mit geringeren Potentialdifferenzen, also mit kleinerer Funkenstrecke, bei denen die Entladungen des Inductoriums regelmässiger erfolgen, arbeiten zu können; ein Umstand, der für die Ausführung, ja Ausführbarkeit der Messungen von Wichtigkeit ist. Bei den Versuchen, die ich mit dieser Anordnung anstellte, haben die Condensatoren am primären Leiter eine Plattendistanz von 2 cm, und die Funkenstrecke wird auf 1,5 mm constant erhalten. Die Drähte sind 10,5 m lang und endigen in kleinen quadratischen Platten. Parallel den Drähten ist ein Bandmaass gespannt. Man kann sich zunächst davon überzeugen, dass, wo auch immer sich die beweglichen Flaschen auf den Drähten befinden mögen, dieselben keine merkliche Störung für die Wellen verur-

sachen: die festen Flaschen am Ende zeigen stets denselben Ausschlag. — Die Fig. 27 gibt nun eine Darstellung der stehenden Welle. Als Abscissen sind die Lagen  $l$  der beweglichen Flaschen, wie sie am Bandmaass abgelesen wurden, aufgetragen und als Ordinaten die Ausschläge  $\alpha$  des Electrometers in Scalentheilen. Man erkennt ein ziemlich scharf ausgeprägtes Maximum bei  $l = 3,9$  m und gegen das Ende der Drähte ein zweites von ungefähr gleicher Grösse. Die Curve hat grosse Aehnlichkeit mit der von Hrn. Rubens auf bolometrischem Wege gewonnenen; auch hier erscheint das erste Minimum weniger tief ausgeprägt, wohl wegen der Nähe des primären Leiters. Die Messungen sind im allgemeinen in Abständen von 1 dcm ausgeführt; in der Nähe der Maxima jedoch habe ich auch Zwischenlagen von 0,5 dcm und noch weniger Distanz beobachtet und theilweise auch in der Zeichnung markirt, wo es nöthig schien. Um mich von der Constanz der Schwingung zu vergewissern, wurde auch öfters auf eine bereits erledigte Stelle der Drähte nochmals zurückgegangen und der Ausschlag  $\alpha$  beobachtet. Während einer und derselben Versuchsreihe wurde der Inductionsapparat, der von einem Accumulatorenstrom von 2,5 Ampère gespeist wurde, ununterbrochen in Thätigkeit gelassen, überhaupt an der ganzen Vorrichtung und in der Nähe derselben nichts verändert. Es hätten sich leicht viel grössere Ausschläge durch Vergrösserung der Funkenstrecke erzielen lassen, indessen hielt ich es nach längerem Probiren im Interesse der Constanz der Wellen für rathsam, mit obigen Ausschlägen mich zu begnügen, zumal sie hinlänglich die Form der Schwingung zu erkennen gestatten.

Das Electrometer kann ferner die Rolle der Geissler'schen Röhre bei den Lecher'schen Versuchen<sup>1)</sup> ersetzen. Verschiebt man die „Brücke“ auf den Drähten, so sind die Stellen stärkster Resonanz durch die grössten Ausschläge der festen Flaschen am Ende sehr scharf gekennzeichnet. So ist eine solche Resonanzstelle der Brücke bei  $l = 1,70$  m. Lässt man die Brücke auf dieser Stelle fest liegen und sucht den Theil der Drähte hinter der Brücke bis ans Ende mit

1) E. Lecher, Wied. Ann, 41. p. 850. 1890.

den beweglichen Flaschen genau wie vorhin ohne Brücke ab, so erhält man Ausschläge  $\alpha$ , wie sie in Fig. 28 eingezeichnet sind. Hier konnten, wie man sieht, noch grössere Ausschläge bei genügender Constanz der Schwingung erzielt werden.

Es wurden ausserdem noch Messungsreihen angestellt, bei denen ich hinten am Ende der Drähte einen Condensator einschaltete; die Platten desselben, von 7,5 cm Radius, wurden von Glasstützen getragen und ihre Distanz konnte auf Hundertstel Millimeter genau mit Hülfe einer guten Mikrometerschraube abgelesen werden.

Es ist zunächst zu bemerken, dass grössere Ausschläge des Electrometers, wenn sich ein Condensator am Ende befindet, sehr unconstant werden; man muss sich daher mit kleinen  $\alpha$  begnügen, um unter sich vergleichbare Resultate zu erhalten. Befriedigende Ausschläge erhielt ich, indem ich die Drähte allmählich bis auf eine Länge von 6,5 m verkürzte; die Dämpfung der Wellen war so eine geringere und man konnte infolge dessen mit kleinerer Funkenstrecke arbeiten, als es sonst bei längeren Drähten mit festen Flaschen am Ende möglich gewesen wäre. Anstatt des Funkenentladers auf dem Inductorium (cf. oben) war bei diesen Versuchen ein Funkenmikrometer im primären Leiter eingeschaltet, um die Funkenstrecke besser constant erhalten zu können, da der Strom öfters unterbrochen und die Polkugeln geputzt werden mussten. In der folgenden Tabelle enthält die erste Spalte die Plattendistanz  $E$  des Condensators am Ende. In der zweiten sind die dazu gehörigen Resonanzstellen der „Brücke“ (Knoten) eingezeichnet. Die Entfernung je zweier Knoten, also die halbe Wellenlänge  $\lambda/2$ , gibt die dritte Spalte; endlich die vierte und fünfte zeigt die Ausschläge  $\alpha$ , wie sie mittelst der festen Flaschen am Ende beim Condensator erhalten werden, wenn die Brücke auf dem betreffenden Knoten liegt oder nicht.

Platten- abstand $E$	Resonanzstellen der Brücke:		$\frac{\lambda}{2}$	Ausschlag $\alpha$		
	I. Knoten	II. Knoten		mit Brücke auf:		ohne Brücke
0 mm	—	—	—	0	0	0
5	274,5 cm	—	—	3	—	6,5
6	253,5	—	—	3,5	—	8
7	231,0	—	—	4,5	—	9,5
8	223,2	636 cm	412,8	5	1,5	10,5
9	211,5	629	417,5	6,5	2	15
10	197,5	615	417,5	8	2	über 30
15	165,5	595,5	430,0	5	1,5	7
20	148,2	578,4	430,2	6	2	9
25	131,5	568,8	437,8	6,5	2	9,5
30	129,5	559,5	430,0	7	2	10
35	125,2	548,5	428,8	8	3	11
40	117,8	537,2	419,4	8	3	12
50	113	530,5	417,5	9	4	13
60	110,8	525	414,2	10	4	14,5
70	105	519,5	414,5	12	5	16

Die Tabelle zeigt Folgendes:

Sind die Condensatorplatten zusammengeschoben, also  $E = 0$ , so gibt es keine Stelle der Brücke, bei welcher die festen Flaschen am Ende einen Ausschlag aufwiesen. Wir mögen die Entladungen noch so kräftig machen, niemals ist ein Ausschlag zu erzielen. Wir haben eben in diesem Falle einen Knotenpunkt am Ende der Schwingung; die festen Flaschen können daher auch keine Resonanzstelle anzeigen. Dass eine solche überhaupt vorhanden ist, lässt sich natürlich mit den beweglichen Flaschen zeigen; sie ist indessen in der Tabelle nicht verzeichnet, weil bei diesen Versuchen im übrigen stets nur mit den festen Flaschen gearbeitet wurde.

Öffnen wir nun den Condensator, so sehen wir zunächst, wie der eine bisher vorhandene Knoten sich immer mehr nach dem primären Leiter zu verschiebt, und bei  $E = 8$  mm ist noch ein zweiter Knoten constatirbar, offenbar derselbe, der vorher bei  $E = 0$  sich im Condensator am Ende befand; denn wir sehen, und das ist der zweite Punkt, den die Tabelle uns zeigt, dass der Ausschlag  $\alpha$  (Phase) am Ende immer mehr wächst, je weiter wir den Plattenabstand machen.

Diese Thatsachen sind bereits durch frühere Untersuchungen auf anderem Wege mittelst Geissler'scher Röh-

ren besonders durch die Herren Cohn und Heerwagen<sup>1)</sup> ausführlich festgestellt worden.

Von  $E = 15$  mm an, also unter dem horizontalen Strich in der Tabelle, ist im Interesse der Constanz der Ausschläge die Funkenstrecke um 1 mm verkleinert worden gegen vorher, daher sind die  $\alpha$  von dort an nur mit den weiter unten folgenden vergleichbar.

Was schliesslich die Rubrik  $\lambda/2$  betrifft, so würde man, wie es ausserdem die Herren Cohn und Heerwagen<sup>2)</sup> sehr wohl durch das Experiment bestätigt haben, mit Verkleinerung der Capacität des Condensators ein Abnehmen von  $\lambda/2$  erwarten; meine Tabelle zeigt hingegen zuerst ein Steigen und dann wieder ein Fallen. Es muss hierzu bemerkt werden, dass die Zahlen der zweiten und dritten Spalte, aus denen  $\lambda/2$  folgt, die Mittel aus zwei Beobachtungsreihen darstellen, die untereinander um nur 2,5 cm durchschnittlich abwichen; nur ein einziges mal, bei  $E = 30$ , war eine grösste Differenz von 5 cm vorhanden. Es können daher obige Differenzen nicht aus Beobachtungsfehlern abgeleitet werden. Leider war für kleinere  $E$  der zweite Knoten nicht zu beobachten, weil er in die Zuleitungen zum Condensator fiel, wo die Brücke nicht aufgelegt werden konnte. Dass die beiden Knoten, welche die Tabelle überhaupt nur enthält, für die verschiedenen  $E$  auch einander wirklich entsprechen und nicht etwa zum Theil von anderen Partialschwingungen herrühren, kann keinem Zweifel unterliegen. Das Electrometer zeigt bei der Empfindlichkeit, mit der ich arbeitete, eben nur die stärkste d. h. einfachste Schwingung an. Ich glaube daher den Schluss ziehen zu dürfen, dass obige Resultate durch Störungen in der Umgebung der Drähte etwas beeinflusst waren; denn es war leider aus Raummangel nicht möglich gewesen, die Drähte soweit von grösseren Metallmassen wie starken Gasröhren etc. entfernt zu spannen, als es vielleicht erforderlich gewesen wäre. Indessen glaube ich immerhin, dass obige Tabelle trotzdem die übrigen Resultate genügend zu illustriren vermag; die etwaigen Ab-

1) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. 43. p. 350. 1891.

2) Cohn u. Heerwagen, l. c. p. 353.

nahmen der  $\lambda/2$  würden bei ungestörter Schwingung wohl kaum mehr als etwa 20 cm im Maximum betragen haben, wie ich aus den Tabellen von Cohn und Heerwagen<sup>1)</sup> für ein analoges  $\lambda_n$  schliesse. Ein solcher Werth würde dann aber gegenüber dem gesammten Wandern der Knoten um ca. 170 cm nicht sehr stark in Rechnung kommen können.

Mit Hülfe dieser Electrometermethode ist man offenbar auch im Stande, die mittelst eines einzigen Drahtes fortgeleitete Welle messend zu verfolgen. Man leitet dazu das eine Quadrantenpaar zur Erde ab, während man das andere, in Doppelschaltung mit der Nadel verbunden, an den schwingenden Draht mittelst eines Kautschukröhrchens anschliesst. Eine Hälfte des primären Leiters bleibt ganz ebenso wie bei den obigen Versuchen; der andere Pol des Ruhmkorff wird zugleich mit der Erde leitend verbunden, wodurch man sehr kräftige Entladungen erzielt. Leider habe ich mich nur im allgemeinen überzeugen können, dass die Electrometermethode auch hierbei sehr wohl anwendbar ist; auf wirklich genaue Messungen musste ich jedoch wegen der örtlichen Störungen, die sich hierbei offenbar und in weit höherem Maasse als bei zwei Drähten bemerklich machten, verzichten. Bei zwei Drähten haben wir in gewisser Beziehung ein in sich geschlossenes System vor uns; denn die electricen Kraftlinien bewegen sich in Kreisen von einem Draht zum anderen lothrecht zu den Drahtaxen. Bei einem Draht hingegen gehen die Kraftlinien nach allen Richtungen von ihm aus, strahlenförmig, ins Unendliche; es müssen sich daher Störungen in der Umgebung sehr bald bemerklich machen, wie man denn auch sofort den Ausschlag des Electrometers sich verändern sieht, wenn der Beobachter seinen Arm z. B. in eine andere Lage bringt.

Es dürfte gewiss von Interesse sein, unter günstigeren Bedingungen und mit den nöthigen Schutzmaassregeln die Electrometermethode auch bei einem einzigen Drahte genau durchzuführen, zumal hierbei die sonst so bequeme Brückenmethode nicht anwendbar ist. Obige Mittheilung konnte nur in allgemeinen Umrissen die Anwendbarkeit der Methode skizziren.

1) Cohn u. Heerwagen, l. c. p. 353.



Nachtrag. Hr. Prof. Boltzmann hatte, als obiges bereits fertig vorlag, die Freundlichkeit, mich noch auf eine Arbeit von Boys, Briscoe und Watson<sup>1)</sup> aufmerksam zu machen und ich erwähne dieselbe noch kurz der Vollständigkeit wegen. Die genannten Herren haben mittelst eines Apparates, der auf dem Princip des Joule'schen Convectionsluftthermometers beruht, die electromagnetische Strahlung der Messung zugänglich gemacht.

Es sei mir gestattet, den Herrn Prof. Dr. Lommel, Privatdocent Dr. Grätz und Assistent Dr. Fromm für ihr freundliches Entgegenkommen meinen Dank auszusprechen.

München, Physik. Inst. d. Univ., Ende Juli 1891.

---

1) Boys, Briscoe u. Watson, Proc. of the Physical Society. 11. p. 20. 1891.

IX. *Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte  
electrische Zerstreuung von mineralischen Ober-  
flächen; von J. Elster und H. Geitel.*

§ 1. Leitende Gesichtspunkte.

Der einzige nichtmetallische Stoff, bei dem wir eine deutliche Einwirkung der entladenden Kraft des Sonnen- und Tageslichtes nachweisen konnten, war bislang die Balmain'sche Leuchtfarbe.<sup>1)</sup>

Die Bemühungen des Hrn. Lampa<sup>2)</sup>, sowie unsere eigenen auf dem Sonnblickgipfel<sup>3)</sup> haben die Frage nach der licht-electrischen Wirksamkeit anderer nichtmetallischer Körper gegenüber den Sonnenstrahlen nicht vorwärts gebracht, da Lampa's Resultat ein rein negatives, das unsere unentschieden war. Jedenfalls ging aus unseren Versuchen das eine hervor, dass es schwerlich erfolgversprechend gewesen sein würde, beliebige, der Erdoberfläche entnommene Körper auf ihr electrisches Verhalten im Sonnenlichte mittelst der üblichen Methode zu prüfen. Es war zunächst in ähnlicher Weise, wie es uns bei metallischen Oberflächen geglückt war, eine Regel aufzusuchen, nach der sich wenigstens annähernd der Grad der Lichtempfindlichkeit einer Substanz im voraus beurtheilen liess. In dem Umstande, dass die Balmain'sche Farbe, ein stark phosphorescirender Körper, sich wirksam erwiesen hatte, glaubten wir einen derartigen Fingerzeig zu erblicken und wandten deshalb unsere Aufmerksamkeit den phosphorescirenden Mineralien zu.

Zuvor aber prüften wir eine Reihe künstlicher Phosphore auf ihr lichtelectrisches Verhalten. Hier zeigte sich, dass alle diese Substanzen — wir verwandten die Schwefel-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 507. 1889.

2) Lampa, Anzeiger d. Wien. Acad. Nr. 9. p. 79. 1890.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. 99. Abthl. IIa. p. 1038. 1891; auch Exner's Rep. 27. p. 419. 1891 u. Meteorolog. Zeitschr. 8. p. 321. 1891.

verbindungen der Metalle Ca, Sr, Ba, denen wir nach Vorschrift der Herren Klatt und Lenard<sup>1)</sup> Spuren der Metalle Cu und Mn zusetzten — im allgemeinen um so kräftiger lichtelectrisch wirkten, je lebhafter sie phosphorescirten. Bei schwacher Phosphorescenz war die Zerstreuung der negativen Electricität im Sonnenlichte mit unseren bisherigen Hilfsmitteln nur eben noch erkennbar.

Wir glaubten daher die Hypothese wagen zu dürfen, dass die beiden Erscheinungen gegenseitig abhängig wären, und dass wir uns bei der Aufsuchung lichtelectrisch wirksamer Mineralien durch ihr Phosphorescenzvermögen leiten lassen könnten.

Da nun aber die meisten der phosphorescirenden Mineralien eine Phosphorescenz aufweisen, die weit schwächer und namentlich nicht so anhaltend ist, wie die selbst schwach wirkender künstlicher Phosphore, so mussten wir erwarten, dass zur Untersuchung der Mineralien eine Verfeinerung unseres Verfahrens unumgänglich nothwendig sein würde. Eine fernere Bemerkung, die wir an künstlichen Phosphoren machten und die uns späterhin von Werth wurde, bestand darin, dass das Maximum der lichtelectrischen Wirksamkeit stets an frischen Bruchflächen der Substanz hervortritt.

Wir konnten so aus den Versuchen mit künstlichen Phosphoren folgende Anhaltspunkte für die vorzunehmende Untersuchung gewinnen:

1. Die lichtelectrische Entladung ist wahrscheinlich in deutlicher Weise nur bei phosphorescirenden, frisch gepulverten Mineralien zu erwarten.

2. Die von Hrn. Lampa und uns in Anwendung gebrachte Methode ist vielleicht zur Erzielung eines positiven Resultates nicht empfindlich genug gewesen.

Im Folgenden erlauben wir uns, die Resultate unserer Untersuchungen betreffend die lichtelectrische Entladung durch Sonnenlicht an Mineralien mitzutheilen.

## § 2. Apparat und Methode.

Wir wenden uns zunächst zur Darlegung gewisser Uebelstände der von Hrn. Lampa und uns früher benutzten

1) V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. 38. p. 90. 1889.

Methode. Dieselbe bestand darin, dass dem zu untersuchenden Körper eine negative electricische Ladung ertheilt wurde, deren Höhe durch den Maximalausschlag des Exner'schen Electroskopes eine obere Grenze von 150—250 Volt gesetzt war.

Bei Belichtung durch Sonnenlicht zeigte sich dann in einem Zeitintervall von 30—60 Secunden (abgesehen von den schon in den früheren Abhandlungen namhaft gemachten meist metallischen Substanzen) *keine* wahrnehmbare Wirkung, d. h. die Electricitätszerstreuung an der Oberfläche dieser Körper erschien nicht merklich grösser im Lichte als im Dunkeln. Bei positiver Electrisirung ist eine Beschleunigung der Zerstreuung durch Belichtung bekanntlich nicht zu erwarten, es wurde auch niemals eine darauf hindeutende Erscheinung beobachtet.

Man könnte zunächst daran denken, diese Methode im Wesentlichen beizubehalten und nur feiner auszubilden. Eine Steigerung der Empfindlichkeit liesse sich dadurch erreichen, dass man die anfängliche Ladung höher wählt. Dann entsteht aber eine neue Schwierigkeit dadurch, dass es kein einfaches Electrometer gibt, elektrische Spannungen, die bis etwa 1000 Volt gehen, rasch und sicher zu bestimmen. Auch würde bei so hohen Spannungen der Electricitätsverlust durch mangelhafte Isolation und durch gewöhnliche Zerstreuung in die Luft eine sehr bedeutende Quelle von Fehlern bilden, durch welche die eigentliche Lichtwirkung vielleicht ganz überdeckt wird. Von beiden Uebelständen ist die von uns neuerdings verwandte Methode<sup>1)</sup> frei.

Der Apparat, dessen wir uns bedienen, ist Fig. 1 dargestellt.

In der Mitte eines kreisrunden, gut zur Erde abgeleiteten, eisernen Tischchens von 17 cm Durchmesser, ist ein durchbohrter Siegellackklotz *K* eingelassen, dessen Axe durch einen am unteren Ende mit einer Klemme *r* versehenen Stahlstift gebildet wird, während das obere die flache, oxy-

1) Eine ähnliche Anordnung ist von Hrn. Righi bei Feststellung der photoelectricen Convection in verdünnter Luft benutzt worden. Vgl. Beibl. 14. p. 1167. 1890.

dirte Eisenschale  $P$  von 6,5 cm Durchmesser trägt. Die Vorrichtung kann überdeckt werden durch einen aussen mit Stanniol überzogenen und ebenfalls zur Erde abgeleiteten Holzkasten, dessen obere schräge Endfläche durch eine dünne klare Gypsplatte  $g$  gebildet wird. In die eine Seitenwandung des Kastens ist ein zweiter durchbohrter Siegellackklotz  $K'$  eingelassen, durch welchen ein Metallstift durchgeführt wurde, dessen inneres Ende ein Eisendrahtnetz  $N$  trägt. (Die Weite der quadratischen Maschen beträgt etwa 2 mm.) Das Netz befindet sich in 1 mm Entfernung von dem oberen, 5 mm hohen Rande der Schale. Wir verbinden nun den Draht  $b$  und damit auch das Netz  $N$  mit dem positiven Pole einer vielpaarigen Säule, während  $a$  und damit auch  $P$  mit einem empfindlichen Electrometer (Quadrant-Electrometer, 1 Daniell = 30 Scalentheile) communicirt. Dieses ist, während die obengenannte Verbindung hergestellt wird, zur Erde abgeleitet. Hebt man nun, nachdem  $N$  durch die Säule auf constantes Potential geladen ist, die Erdleitung des Electrometers auf, so misst der Ausschlag der Electrometernadel das Quantum Electricität, das in einem gegebenen Zeitintervalle die Luftschicht zwischen  $N$  und  $P$  passirt. Ein der Form des Kastens angepasster (in der Figur punktiert gezeichneter) Metalldeckel  $MM_1$  gestattet den Zutritt des Lichtes zu Eisenschale  $P$  abzuschneiden.

Bringt man in die Schale  $P$  irgend einen lichtelectrisch wirksamen Körper, etwa ein 1 cm langes Stückchen blanken Magnesiumbandes, das  $N$  nicht berührt, und hebt die Erdleitung auf bei geschlossenem Deckel  $MM_1$ , während  $N$  mit dem positiven Pole einer trockenen Säule von ca. 300 Volt Spannung in leitender Verbindung steht, so überträgt sich durch die Luftschicht in einem Zeitraum von 30 Secunden kaum die Spur einer Ladung (1—2 Scalenth.) Wiederholt man den Versuch unter Zutritt von Sonnen- oder hellem Tageslicht, so schwin-

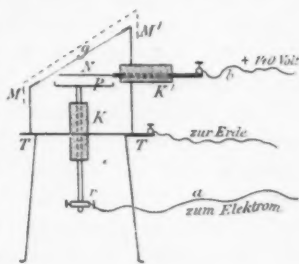


Fig. 1.

det in etwa 2 Secunden die Scala aus dem Gesichtsfelde. Es geht also von  $N$  zu  $P$  ein photoelectrischer Strom, für welchen das belichtete Metall die Kathode ist. Eine Umschaltung der Säule hat sofortiges Erlöschen der Erscheinung zur Folge. In diesem Verhalten liegt ein wichtiges Prüfungsmittel photoelectrischer Wirkungen; es wurde daher bei keinem der untersuchten Mineralien verabsäumt, diese „Gegenprobe“ mehrfach anzustellen.

Bei einigermaassen stark wirkenden lichtempfindlichen Körpern, wie z. B. amalgamirtem Zink, kann man das Quadrantelectrometer durch das Exner'sche Electroscope ersetzen. Bei Lichtzutritt schlägt dasselbe selbst in zerstreutem, durch Glas hindurchgegangenen Tageslichte in kurzer Zeit durch; im Dunkeln zeigt es nur Spuren einer Divergenz (vermuthlich in Folge des Staubgehaltes der Luft zwischen  $P$  und  $N$ ), nachdem der Apparat lange Zeit (10—20 Minuten) sich selbst überlassen war.

Das auseinandergesetzte Verfahren gestattet die Verwendung beträchtlicher electricischer Spannungen, ohne den Gebrauch eines der empfindlichsten electricischen Messinstrumente auszuschliessen. Ausserdem gewährt dasselbe noch den bei subtilen Versuchen nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass durch den Einfluss von Isolationsfehlern nie zu grosse Zahlen vorgetäuscht werden können. Man findet vielmehr zu kleine, wenn die Stützen, welche die Electrometerdrähte tragen, ungenügend isoliren. Entweicht über diese soviel Electricität, wie in gleichem Zeitraume durch Belichtung dem Electrometer zugeführt wird, dann erscheint ein lichtelectrisch wirksamer Körper unwirksam. (Als Isolir-Material verwandten wir blanke, frische Siegellackstangen, und zwar in ihrer ganzen Länge, die vor den Versuchen mit Hilfe eines Bunsenbrenners schwach angewärmt wurden.) Es ist ferner *unmöglich*, dass ohne Vermittlung der Luftschicht zwischen  $P$  und  $N$  Electricität von  $N$  nach  $P$  fliesst, da sowohl der überdeckende Kasten, wie auch das eiserne Tischchen gut leitend mit der Erde verbunden sind.

Bei dieser Art der Beobachtung ist erforderlich, dass während der Dauer vergleichender Messungen das electriche Potential des Netzes  $N$  unveränderlich erhalten wird. Wir

erreichten dies auf zweifache Art. Entweder verbanden wir *N* mit dem positiven Pol einer Batterie von 100 Trockenelementen Thor (Polspannung ca. 140 Volt), oder wir combinirten vier trockene Zamboni'sche Säulen von 16 □ cm Plattenoberfläche und 1100 Elementen *neben* einander und hatten dann eine freie Spannung von ca. 300 Volt zur Verfügung. Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass der Apparat Fig. 1 vor dem Süd-Fenster unseres Laboratoriums Aufstellung gefunden hatte; sämtliche Versuche wurden also nicht im Zimmer, sondern im Freien vorgenommen.

### § 3. Versuche mit Flussspath.

Folgende Arten phosphorescirenden Flussspathes haben wir auf ihre lichtelectrische Wirksamkeit geprüft:

1. Käufliches Flussspathpulver, wie es zur Glasätzung benutzt wird.

2. Chlorophan aus Rauris, Salzburg.

3. Fluorit aus Wölsendorf (Bayern), sog. Stinkfluss.

Alle drei Flussspatharten entwickelten nach vorhergegangener Magnesiumbelichtung bläulich weisses, langsam abklingendes Phosphorescenzlicht.

In die Eisenschale *P* des soeben beschriebenen Apparates als grobkörniges Pulver eingeführt, zeigten sie alle drei im Sonnenlichte die lichtelectrische Entladung in unzweideutiger Weise.

Am stärksten wirkte der Wölsendorfer Fluorit; nicht ganz so stark der Rauriser Chlorophan; weit schwächer der gemahlene Flussspath.

Bei dem Stinkfluss schwand in etwa 5" bei einer constanten Ladung des Netzes von + 300 Volt die Scala aus dem Gesichtsfelde des Fernrohres; bei gleich grosser aber entgegengesetzter Ladung desselben blieb sie in Ruhe. Jede theilweise Beschattung der pulverisirten Substanz, sei es zufällig durch Wolken oder durch einen vorgehaltenen Pappschirm verlangsamt den Gang der Electrometernadel bedeutend, brachte sie aber nicht vollständig zum Stillstande. Nur wenn der lichtdicht schliessende Deckel *MM*<sub>1</sub>, aufgesetzt wurde, hörte jede wesentliche Uebertragung positiver Electricität vom Netz zur Schale auf.



Nicht bloß die directen Sonnenstrahlen, sondern auch das zerstreute Tageslicht erwiesen sich als wirksam.

Am 25. August d. J. ergaben sich z. B. unter Mittag, aber bei Ausschluss directen Sonnenlichtes folgende Zahlen:

Gemahlener Flussspath: + 21 Scalenthl. in 30"

Rauriser " " : + 40 " " " 30"

Wölsendorfer " " : + 400 " " " 30".

Die constante Ladung des Netzes betrug hier + 140 Volt (Thorbatte).

Die Wahrnehmung, dass frische Bruchflächen weit intensiver wirken als alte, fanden wir auch bei diesen natürlichen Phosphoren bestätigt. Als z. B. der Rauriser Flussspath nach wochenlangem Liegen erneuter Untersuchung unterworfen wurde, fand sich nach 60 Secunden nur eine Ablenkung von + 50 Scalentheilen (Tageslicht), die für die gleiche Belichtungsdauer auf + 270 stieg, nachdem die Substanz frisch gepulvert worden war.

Es schien uns von Wichtigkeit zu entscheiden, welche Lichtstrahlen es sind, die die fragliche Wirkung bei Flussspath hervorbringen; wir ersetzten daher die Belichtung mit Tageslicht durch solche mit Funkenlicht (geliefert durch einen kleinen Ruhmkorff'schen Apparat von 2 cm Funkenlänge in Verbindung mit einem Condensator) und fanden zu unserer Ueberraschung, dass die Wirkung der ultravioletten Strahlen zwar erkennbar, aber auffallend schwach war, weit schwächer, als die zerstreuten Tageslichtes. Es sind demnach nicht die ultravioletten Strahlen, welche der Hauptsache nach die Wirkung hervorbringen. Diesem Versuchsergebnisse entspricht vollkommen die Thatsache, dass Substanzen, wie farbloses und gefärbtes Glas die Wirkung von Sonnen- und Tageslicht zum Theil durchlassen. Durch Zwischenschaltung einer klaren Glasplatte sank z. B. bei dem Wölsendorfer Fluorit die Ablenkung in 30" nur von 410 auf 250 Scalentheile. Blaues (Kobalt) Glas hemmte die Erscheinung kaum stärker als klares; die Ablenkung betrug hier 210 Scalenthl. in 30". Gelbe und rothe Gläser heben dagegen die Wirkung fast ganz auf; es wurden hier nur 7 bezw. 3 Scalenthl. Ablenkung in 30" notirt.

Die überraschend starke Wirkung des Fluorits veran-

lasste uns, für diese Substanz zu dem Exner'schen Electro-  
skop als Messinstrument zurückzukehren, in der Voraussicht  
unter Verwendung der gleichen Methode einen Demonstra-  
tionsversuch für die lichtelectrische Entladung an einer  
mineralischen Oberfläche aufzufinden.

In der That kann man sich mit den einfachsten Mitteln  
einen Apparat herrichten, der in hellem Lichte und bei ge-  
nügung starker Electrisirung des Drahtnetzes selbst im Zim-  
mer bei geschlossenen Fenstern functionirt. Fig. 2 stellt  
schematisch diesen Apparat dar.

Die metallische, kreisrunde Scheibe *P* von 20 cm Durch-  
messer mit schwach aufgeworfenem Rande ist durch die  
angekittete Siegellackstange *s*<sub>1</sub> isolirt in einem eisernen

Retortenhalter befestigt und  
durch einen Draht mit dem  
Exner'schen Electroskope *E*  
verbunden. Ihr gegenüber  
bringt man ein gleichgrosses,  
weitmaschiges, ebenfalls isolirt  
aufgestelltes Drahtnetz an.  
Nachdem die Platte *P* mit  
frisch gepulvertem Flussspath  
bedeckt worden, schiebt man

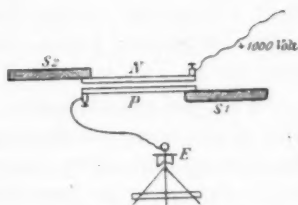


Fig. 2.

das Netz bis auf etwa  $\frac{1}{2}$  cm Entfernung an die Platte heran.  
Bei der hohen Ladung, welche man dem Netze *N* ertheilen  
muss, ist die Wahl eines geringeren Abstandes nicht zu  
empfehlen; es gerathen sonst leicht durch electrische An-  
ziehung Mineraltheilchen mit *N* in Berührung. Das Netz  
ist mit dem positiven Pol einer trocknen Säule von 300 bis  
1000 Volt Polspannung — je nach der Intensität des ver-  
wandten Lichtes — zu verbinden.

Wir erhielten bei relativ schwachem Lichte (5 Uhr  
abends am 5. Aug. d. J.; Sonne stark verschleiert) zunächst  
bei geöffnetem Fenster folgende Zahlen:

Ladung des Netzes +1000 Volt; das Exner'sche  
Electroskop zeigte

nach 1 Min. Beleuchtung 116 Volt Spannung

"	2	"	"	217	"	"
"	2 $\frac{1}{4}$	"	"	250	"	" (Maximalausschl.)

Jetzt wurden die Laden geschlossen und das Licht so regulirt, dass das Electroskop noch eben abgelesen werden konnte. Es zeigte nun das Electroskop:

nach 1	Minute	0,0	Volt	Spannung
"	2	"	4,0	" "
"	3 $\frac{1}{4}$	"	6,0	" "

Nach dem letzten Versuche wurden die Laden wieder geöffnet, in der darauf folgenden Minute übertrug sich auf *P* eine Spannung von 120 Volt, die nach einer weiteren Minute bei geschlossenem Laden auf nur 132 Volt stieg, um schliesslich bei wieder geöffnetem Laden in der letzten Minute den Maximalausschlag zu erreichen.

Nachdem dem Netze eine Ladung von — 1000 Volt ertheilt worden war, wurde das Mineral 2 Minuten lang dem Lichte ausgesetzt; jedoch ohne dass das Electroskop eine mehr als 18 Volt betragende Spannung angezeigt hätte.

Auch bei geschlossenem Fenster, also Einschaltung von Glas in den Gang der Sonnenstrahlen, lässt sich die gleiche Erscheinung beobachten, nur vergeht etwa die doppelte Zeit; bis die Spannung zu dem durch das Instrument noch messbaren Maximalbetrage angewachsen ist.

Es ist bekannt, dass die lichtelectrische Entladungsgeschwindigkeit an Metallen mit Verdünnung des den beleuchteten Körper umgebenden Gases beträchtlich ansteigt. Es lag deshalb nahe, das Verhalten des Flussspathes auch in höchstverdünnten Gasen zu prüfen. Das Ergebniss war indess, dass im Vacuum die Lichtempfindlichkeit des Minerals zugleich mit seiner electrischen Leitfähigkeit vollständig erlischt. Wahrscheinlich ist der Verlust der Leitfähigkeit die primäre Wirkung des Vacuums, veranlasst durch die Verdampfung der anhaftenden Feuchtigkeit, durch welche dann erst das Unvermögen, negative Electricität abzugeben, bedingt wird. Dauernd wird jedoch die Eigenschaft lichtelectrisch zu wirken, *nicht* zerstört. Untersucht man das unmittelbar dem geöffneten Recipienten entnommene Material in der oben beschriebenen Weise, so ist die Wirkung sofort wieder nachweisbar.

Es sei noch bemerkt, dass die von uns untersuchten

künstlichen Phosphore im Vacuum das gleiche Verhalten wie Flussspath zeigten.

Ferner verdient noch hervorgehoben zu werden, dass Benetzung mit Wasser die lichtelectrische Wirkung *nicht* aufhebt, sondern nur bedeutend vermindert; dagegen verliert der Flussspath seine lichtelectrischen Eigenschaften durch Glühen in einem Platintiegel gänzlich; auch erneutes Pulverisiren stellt sie nicht wieder her.

Durch das Erlöschen der lichtelectrischen Wirksamkeit des Flussspathes beim Glühen wird bewiesen, dass diese nicht etwa dem Fluorcalcium selbst als besondere Eigenschaft zukommt.

Da nun der geglühte Flussspath nach der Belichtung mit einer Magnesiumflamme keine deutliche Phosphorescenz mehr erkennen lässt, so ist auch hier ein Parallelismus der lichtelectrischen Wirkung und der Phosphorescenz unverkennbar. Man wird darauf geführt, anzunehmen, dass im krystallisirten Flussspath irgend eine fremde wirksame Verbindung enthalten ist, gerade wie auch andere, an sich nicht phosphorescirende Verbindungen, z. B. die reinen Schwefelverbindungen der Metalle Ca, Ba, Sr und die Thonerde durch Zusatz von Spuren gewisser Metalloxyde phosphorescirend werden. Während aber die letztgenannten Körper in höherer Temperatur beständig sind, wird die im Flussspath enthaltene Verbindung zerstört. Man würde dann die Ungleichheit in der lichtelectrischen Wirkung der verschiedenen Flussspathvarietäten auf mehr oder weniger hohen Gehalt an diesem Fremdkörper zurückführen können. Welcher Art dieser ist, kann wohl allein durch eine genaue Analyse festgestellt werden, für welche der Wölsendorfer Fluorit das geeignetste Material liefern würde.

Wir fanden in Naumann's Lehrbuch der Mineralogie eine Bemerkung Wyruboff's, nach welcher die Ursache der Phosphorescenz des Fluorits ein Gehalt an einer flüchtigen, in Aether löslichen Kohlenwasserstoffverbindung sein soll.

Es ist bemerkenswerth, dass die von Hrn. Hankel<sup>1)</sup> aufgefundene photoelectrische Erregung des Flussspathes durch

1) Wiedem. Electricit., Bd. 2. p. 329. 1883.

Lichtstrahlen derselben Art bewirkt wird, die auch die Zerstreuung der negativen Electricität von der Oberfläche dieses Minerals befördern.

§ 4. Versuche mit anderen phosphorescirenden Mineralien.

Keines der anderen nach dem Flussspath von uns untersuchten Minerale zeigt die lichtelectrische Entladung auch nur angenähert so stark wie dieser.

Man wird hier gezwungen, dasselbe je nach der Grösse der dem Netze ertheilten Ladung zwei bis fünf Minuten dem Sonnenlichte auszusetzen. Durch die Erwärmung während dieser langen Expositionszeit bilden sich Luftströmungen im Inneren des mit Gyps verschlossenen Kastens aus, die ohne Frage Staub von der gepulverten Substanz aufwirbeln, der dann stets eine gewisse Electricitätsmenge vom Netz zur Schale überträgt. So kommt es, dass in der Regel auch bei negativer Electrisirung des Netzes bei Belichtung ein grösserer Betrag übergeführt wird, als bei Nicht-Belichtung; immerhin bleibt bei vielen Mineralien dieser Betrag nicht unwesentlich gegen den zurück, der bei positiver Electrisirung des Netzes beobachtet wird. Die „Gegenprobe“ ist hier von der grössten Wichtigkeit, und man wird nur solche Mineralien als lichtelectrisch wirksam ansehen dürfen, bei denen sich constante Unterschiede in stets demselben Sinne bei positiver und darauf folgender negativer Electrisirung des Netzes herausstellen.

Die in der untenstehenden Tabelle unter No. 1–7 aufgeführten Mineralien haben wir auf ihr lichtelectrisches Verhalten geprüft und glauben, dass bei den meisten derselben die lichtelectrische Wirkung, wenn auch im Vergleiche zum Flussspath und den electropositiven Metallen schwach, so doch deutlich erkennbar hervortritt. Da es uns nämlich trotz sorgfältigster Prüfung nicht möglich gewesen ist, in unserer Versuchsanordnung eine Fehlerquelle ausser der obengenannten und durch die Gegenprobe controlirten zu entdecken, so liegt für uns kein Grund vor, an der Realität der Versuchsergebnisse zu zweifeln. Dass die lichtelectrische Wirksamkeit mehrerer Mineralien, die deutlich zu phosphoresciren vermögen, ziemlich gering ist, braucht noch

Nr.	Mineral	Fundort	Datum	Drahnetz positiv <sup>1)</sup> ; Ladung des Electrometers		Gegenprobe <sup>2)</sup>	Phosphorescenz	Bemerkungen
				be- lichtet	unbe- lichtet			
1.	Kryolith	Ivigut, Grönland	31./VIII.	+ 18,0	+ 3,0	— 2,0	sehr schwach	bei Vorversuchen am 7. VI. 91 + 65 in $\frac{1}{2}$ Min.; bei Beschattung erlosch die Wirkung.
2.	Schwera-path		3./VIII.	+ 18,0	+ 5,2	— 3,0	deutlich, doch schn. abklingend	
3.	Coléstin mit Kalkpath a. Schwefel	Girgenti, Sicilien	11./VIII. 15./VIII.	+ 48,5 + 39,0	+ 16,0 + 8,0	— 11,0 — 2,0	sehr stark und andauernd	
4.	Aragonit	Ungarn	11./VIII.	+ 21,0	+ 11,0	— 12,0	schwach, schnell abklingend	
5.	Strontianit	Hamn, Westphalen	5./VIII.	+ 23,0	+ 12,5	— 14,0	sehr stark, zieml. andauernd	bei Vorversuchen am 7. VI. 91 + 30 in $\frac{1}{2}$ Min.
6.	Kalkpath (Tropfstein)	Rübeland, Harz	15./VIII.	+ 16,0	+ 8,0	— 1,0	stark, schnell abklingend	
7.	Feldspath	Rauris, Salzburg	15./VIII.	+ 25,0 + 13,5	+ 13,0 + 5,0	— 6,0 — 4,5	schwach, schnell abklingend	
8.	Granit	Schweden	2./IX.	+ 22,7	+ 1,2	— 6,6	nicht vorhanden	

1) Bei Nr. 1—7 Spannung =  $\pm 140$  Volt (Thorbatterie); Exposition 5 Min.

bei Nr. 8 " " Spannung =  $\pm 300$  " (Trockenzelle); Exposition 2 Min.

2) Bei Anstellung der Gegenprobe liessen folgende Stoffe *keine* deutlichen Unterschiede erkennen: Kaolin, Schreib-schiefer, Glimmerschiefer, Kochsalz und Pflanzenblätter.

kein Beweis gegen unsere Leithypothese zu sein, dass licht-electrische Empfindlichkeit und Phosphorescenz im Wesentlichen parallel laufen. Für das Zustandekommen der licht-electrischen Zerstreuung ist nämlich die erste Bedingung die, dass die bestrahlte Substanz überhaupt ein Leiter der Electricität ist, andernfalls kann keine Electricitätsbewegung in ihr stattfinden. Hieraus erklärte sich ja schon die Unwirksamkeit des Flussspathes im Vacuum. Nun sind manche der untersuchten Mineralien, z. B. Kalkspath, in reinem Zustande fast vollkommene Isolatoren; es darf daher der geringe Electricitätsverlust von ihrer Oberfläche aus nicht gerade überraschen.

Während die unter Nr. 1—7 aufgeführten Mineralien sammt und sonders wohldefinierte Species sind, haben wir schliesslich noch die unter Nr. 8 aufgeführte Felsart (Granit) in die Untersuchung hineingezogen, die uns wegen ihrer grossen Verbreitung auf der Erdoberfläche von besonderem Interesse schien. Da ein Bestandtheil derselben Feldspath ist, und dieser sich wirksam erwiesen hatte, so waren auch hier Spuren der lichtelectrischen Wirkung zu erwarten.

Um zugleich ein Beispiel dafür zu geben, wie die in der Tabelle verzeichneten Zahlen gewonnen wurden, theilen wir diese Beobachtung noch aus dem Beobachtungsprotokolle ausführlich mit:

Versuche mit schwedischem Granit am 2. September mittags.

Substanz frisch gepulvert; vier trockne Säulen parallel geschaltet; Expositionszeit zwei Minuten; Sonne frei von Wolken:

Ladung des Netzes	Ladung der unbelichteten Schale	Ladung der belichteten Schale nach 2'
1) - 300 Volt	0,0	- 0,5
2) + 300 „	{ + 3,0 + 0,5 + 0,5	{ + 25,0 + 23,0
3) - 300 „	0,0	- 12,0
4) + 300 „	+ 1,0	+ 20,0
5) - 300 „	- 1,0	- 7,5

Die unter Nr. 8 aufgeführten Mittelwerthe sind hieraus abgeleitet.

Die positiven Werthe zeigen hier während der Dauer der Beobachtungen eine deutliche stetige Abnahme (25, 23,



20), die darauf hindeuten scheint, dass bei Verwendung frischer Bruchflächen die belichtete Fläche allmählich ermüdet; es wurde schon oben bemerkt, dass das Gleiche auch beim Flussspath hervortritt.

§. 5. Resultate.

Stellen wir noch kurz die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammen:

1. Flusspath ist im Sonnen- und Tageslicht deutlich lichtelectrisch wirksam.

2. Verschiedene Varietäten dieses Minerals weisen erhebliche Unterschiede in ihrem lichtelectrischen Verhalten auf. Am stärksten wirkte Fluorit aus Wölsendorf in Bayern, sogenannter Stinkfluss.

3. Die Entladung durch Licht geht unter Verwendung frischer Bruchflächen des Minerals weit rascher vor sich, als bei Verwendung alter Oberflächen.

4) Es sind vernehmlich die *blauen* Lichtstrahlen, nicht ausschliesslich die ultravioletten, welche beim Flusspath den Entladungsvorgang einleiten.

5. Beim Rauriser und Wölsendorfer Flusspath lässt sich die Entladung durch Licht unter Verwendung des Exner'schen Electroskopes nachweisen.

6. Im Vacuum erlischt die Lichtempfindlichkeit des Minerals zugleich mit seinem electrischen Leitvermögen. Beim Contact mit (feuchter) Luft erlangt das Mineral seine Lichtempfindlichkeit wieder.

7. Benetzung mit Wasser vernichtet die Lichtempfindlichkeit nicht, setzt sie aber beträchtlich herab; dagegen wird sie dauernd zerstört durch Glühen des Minerals, das zugleich seine hohe Phosphorescenzfähigkeit verliert.

8. Eine Reihe anderer Mineralien, nämlich Kryolith, Schwerspath, Cölestin, Aragonit, Strontianit, Kalkspath, Feldspath, Granit zeigt ebenfalls deutliche Spuren lichtelectrischer Wirkung.

9. Die Annahme, dass das Vermögen durch Bestrahlung zu phosphoresciren, einen ungefähren Maassstab zur Beurtheilung der lichtelectrischen Wirksamkeit einer Substanz liefert, hat sich in vielen Fällen bewährt; die Ausnahmen

können vielleicht auf den Einfluss zurückgeführt werden, den das electrische Leitungsvermögen der belichteten Substanz auf die Electricitätszerstreuung von ihrer Oberfläche ausüben muss. Dies Zusammentreffen spricht für die von uns<sup>1)</sup> bei Gelegenheit der Versuche mit der Balmain'schen Farbe geäußerte Ansicht, dass vielleicht Vorgänge bei der lichtelectrischen Entladung im Spiele sind, die mit Resonanzwirkungen verglichen werden können. Zu dieser Auffassung waren die Hrn. E. Wiedemann und H. Ebert<sup>2)</sup> schon vor uns auf andere Wege gelangt.

Wir werden durch die mitgetheilten Versuchsergebnisse zu der Schlussfolgerung genöthigt, dass von den aus mineralischen Stoffen gebildeten Oberflächentheilen der Erde, die ja, wie das positive Zeichen des Potentialgefälles der Luft-electricität beweist, mit negativer Electricität geladen sind, im Sonnenlichte eine lebhaftere Electricitätszerstreuung in die Atmosphäre erfolgt, als im Dunkeln. Es erscheint uns demnach eine directe electrische Einwirkung der Sonnenstrahlung auf den Erdkörper nachgewiesen und eine experimentelle Begründung der von den Hrn. v. Bezold<sup>3)</sup> und Arrhenius<sup>4)</sup> zuerst aufgestellten Lehre gegeben zu sein, nach welcher die Sonne auf die Erde nicht etwa durch electrostatische oder dynamische Fernwirkung (die auch theoretisch schwer verständlich sein würde), sondern durch Vermittlung der Lichtstrahlen electrische Kräfte ausübt. Wir hoffen demnächst an anderer Stelle, gestützt auf ein in zwei Jahren gesammeltes Material von Messungen der Intensität der brechbarsten Sonnenstrahlen und des atmosphärischen Potentialgefälles die hieraus sich ergebenden meteorologischen Folgerungen prüfen zu können.

Wolfenbüttel, im October 1891.

1) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 175.

2) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 263. 1888  
und Wied. Ann. 35. p. 259. 1888.

3) v. Bezold, Sitzungsber. der Berl. Akad. 36. p. 905. 1888.

4) Arrhenius, Meteorol. Zeitschrift 5. p. 297. 1888.

**X. Experimentaluntersuchungen über Potentialdifferenzen an den Berührungsf lächen sehr verdünnter Lösungen; von W. Negbaur.**

Einleitung.

1. Die Lösung der Frage nach der Potentialdifferenz zwischen Salzlösungen ist von Hrn. von Helmholtz<sup>1)</sup> angebahnt worden. Die von ihm aufgestellte Theorie gestattet es, aus den Dampfspannungen und den Hittorf'schen Ueberführungszahlen die Potentialdifferenz von Ketten zu berechnen, welche aus zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes und den Metallen dieser Salze als Electroden gebildet sind. Die Potentialdifferenz einer solchen Concentrationskette setzt sich aus drei Componenten zusammen, von denen zwei an den Electroden wirksam sind, die dritte an der Berührungsstelle der Lösungen selbst entsteht. Die Grösse der letzteren, welche uns hier hauptsächlich interessirt, kann aus der Formel nicht isolirt werden.

In neuerer Zeit ist es Hrn. W. Nernst<sup>2)</sup> gelungen, durch Einschränkung der Betrachtung auf sehr verdünnte Lösungen und Einführung des osmotischen Druckes die Theorie der Concentrationsketten zu vereinfachen und mit Hülfe der umkehrbaren Electroden einer experimentellen Bestätigung zugänglich zu machen. Die von ihm entwickelten Formeln erwiesen sich einerseits als identisch mit der von Helmholtz'schen Formel, gestatten aber andererseits eine Zerlegung der Summe der drei Potentialdifferenzen in die der Summe der beiden an den Electroden und die zwischen den Flüssigkeiten selbst auftretende Potentialdifferenz.

Herr M. Planck<sup>3)</sup> ist später unter zu Grundelegung der Nernst'schen Principien zu denselben Resultaten ge-

1) H. v. Helmholtz, Berl. Ber. vom 26. Nov. 1877.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

3) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890 und Wied. Ann. 40. p. 561. 1890.

gelangt und hat alsdann eine Theorie für den allgemeinen Fall zweier verschieden concentrirten Lösungen chemisch verschiedener binärer Electrolyte aufgestellt, jedoch ohne Berücksichtigung von Potentialdifferenzen, welche durch die Einführung der Electroden entstehen. Wird diese Theorie im Specialfall auf eine Concentrationskette angewandt, so ergibt sich wieder die zuerst von Nernst aufgestellte Formel für die Componenten zwischen den zwei Lösungen. Beide Theorien suchen die Ursache der Potentialdifferenz ausschliesslich in den Ionenbewegungen, gelten aber, da sie auf der Dissociationshypothese basiren, nur für sehr verdünnte Lösungen. Die von Helmholtz'schen Formeln sind auf ganz beliebige Concentrationen anwendbar. Immerhin schliesst die Planck'sche Theorie die beiden anderen, insofern nur verdünnte Lösungen in Betracht gezogen werden, als Specialfälle ein. Eine eingehende experimentelle Bestätigung der genannten Theorien ist bis jetzt nicht gegeben worden. Die wenigen Versuche, die Hr. Nernst selbst zu seiner Theorie angestellt hat, lassen keinen Schluss auf die allgemeine Gültigkeit seiner Formeln zu. Hier handelte es sich hauptsächlich darum, den allgemeinen Fall, die Planck'sche Theorie, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

2. Zur Ermittlung von Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten kann man entweder:

a) vielgliedrige Ketten mit identischen Endgliedern benutzen oder

b) man senkt in die beiden Lösungen Metallelektroden, deren electromotorisches Verhalten gegen die Flüssigkeit bekannt ist. Die Planck'sche Theorie gibt selbst keine Anleitung zur Berechnung der Potentialdifferenzen an den Electroden. Man ist daher streng genommen auf Ketten der ersten Art angewiesen, doch lässt sich, wie wir später sehen werden, auch die zweite Anordnung unter Hinzuziehung der Nernst'schen Theorie verificiren.

Die Ketten der ersten Art haben den Nachtheil, dass nur bei Anwendung sehr verschieden concentrirter Lösungen relativ grosse electromotorische Kräfte auftreten. Dabei misst man in dieser Anordnung stets die Summe von

mindestens drei Potentialdifferenzen. Sind unter den angewandten Lösungen solche, deren Salze gleiches Anion oder Kation haben, so gehorchen diese ausserdem dem Spannungsgesetz (freilich vollständig nur bei gleicher Gesamtconcentration) und tragen daher nicht oder nur wenig zur electromotorischen Kraft der Kette bei.

Die zweigliedrigen Ketten mit Metallelektroden sind sehr inconstant; selbst Metalle, welche in grosser Reinheit dargestellt werden können, wie Silber, zeigen in ihrem electromotorischen Verhalten, besonders in sehr verdünnten Lösungen, Schwankungen, deren Ursachen bisher nur zum Theil ergründet sind.

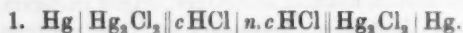
Die Versuche von W. Nernst mit Quecksilberelektroden haben mich veranlasst in einem Vorversuche die Constanz der electromotorischen Kraft des Quecksilbers gegen Flüssigkeiten mit den Wirkungen der festen Metalle zu vergleichen. Hier hat sich gezeigt, dass das Quecksilber als Electrode den festen Metallen bei weitem überlegen ist. In der vollständigen Reinheit und Homogenität, mit welcher dasselbe hergestellt werden kann, findet dies seine Erklärung.

Es schien mir aber nicht gestattet, ohne eingehende experimentelle Prüfung die Potentialdifferenzen, welche an diesen flüssigen Electroden auftreten, in der von Nernst angegebenen Weise in Rechnung zu ziehen. Zuerst habe ich darum die wenigen Versuche von Nernst für einige Körperclassen vervollständigt; für andere hat sich gezeigt, dass diese Theorie mit der Erfahrung im Widerspruch steht. Immerhin ist für viele Combinationen die Uebereinstimmung eine so vollständige, dass die Benutzung der Quecksilberelektroden und der Nernst'schen Berechnungsweise für diese Salze, zur experimentellen Ermittlung derjenigen Werthe, die sich aus der Planck'schen Theorie berechnen lassen, gerechtfertigt ist. Die Abhandlung zerfällt somit in zwei Theile, von denen der erste die Beobachtungen an Concentrationsketten enthält, der zweite sich mit dem allgemeinen Fall zweier chemisch verschiedenen Lösungen beschäftigt.

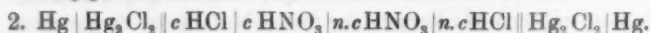
3) Ich stelle zuerst die von mir benutzten Formen der Ketten kurz zusammen mit Angabe derjenigen Potentialdifferenzen, welche in jeder Combination zur Geltung kom-

men, speciellen Vorzügen der Combination, der Art der Berechnung und der Nummern der zugehörigen Tabellen.  $c$  bedeutet die Concentration der Lösung,  $n$  und  $m$  echte Brüche. Das von Nernst aufgestellte Superpositionsprincip sagt aus, dass die Potentialdifferenz eines Concentrationsstroms in verdünnten Lösungen von dem Concentrationsverhältniss  $c_2/c_1$  abhängt.

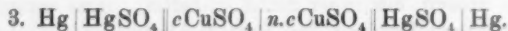
a) Concentrationsketten:



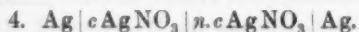
Gemessen in dieser Anordnung: HCl, KCl, NaCl, LiCl (Tabellen 1—4). Berechnung nach Nernst. Es kommt die electromotorische Kraft zwischen den zwei Lösungen zur Geltung, ausserdem die von den Ionengeschwindigkeiten unabhängigen Potentialdifferenzen an den Electroden.



Gemessen die Salze:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HNO}_3$ . (Tabellen 5—8.) Nach dem Superpositionsprincip kommen nur die Kräfte:  $c.\text{HNO}_3 | n.c.\text{HNO}_3$  und die Kräfte an den Electroden zur Geltung. Nach Nernst berechnet.

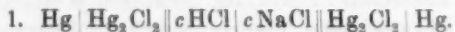


Gemessen an:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (Tabelle 9). Berechnung nach Nernst. Die gesammtelectromotorische Kraft setzt sich aus denselben Componenten, wie bei 1. zusammen.

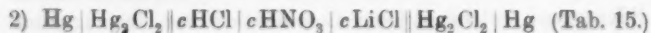


Bestimmungen an:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn acet}$ ,  $\text{AgNO}_3$ . (Tabellen 10—13.) Das Uebrige wie bei 1.

b) Ketten von gleicher Gesamtconcentration:



Combination folgender Säuren und Salze: HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl, NaCl,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , LiCl,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Zn acet}$ . (Tabelle 14.) Berechnung nach Planck. Es tritt nur die electrom. Kraft zwischen den beiden Lösungen auf. Bei Einschaltung einer dritten Lösung erhalten sie die Form:

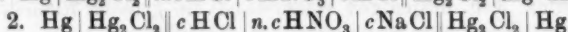
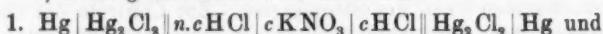


c) Form der Kette für den allgemeinen Fall:

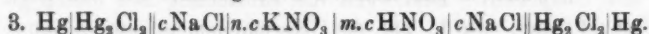


Die Potentialdifferenz zwischen den zwei Lösungen ist nach Planck berechnet, der osmotische Druck an den Electroden nach Nernst. Ausführliche Tabellen für HCl, KCl, NaCl, LiCl. (Tabellen 16—19.)

d) Flüssigkeitsketten von der Form:



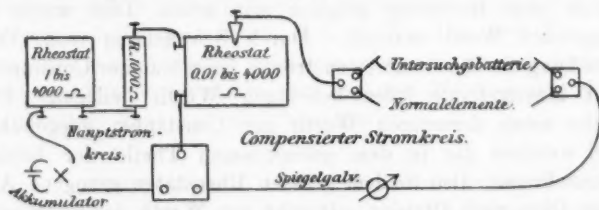
Ueber die Vortheile dieser Schaltungen siehe bei Tabelle 20. Berechnung nach Planck und Nernst.



Diese Combination ergibt eine electromot. Kraft, die sich aus drei nach Planck zu berechnenden Potentialdifferenzen zusammensetzt. Da die Endglieder identisch sind, ist diese Anordnung unabhängig von den Electroden, somit unabhängig von der Nernst'schen Theorie. Die Ketten haben den oben bemerkten Nachtheil, dass sie nur bei sehr grossen Concentrationsunterschieden messbare Potentialdifferenzen ergeben. (Tabelle 22.)

#### Methode und Material.

Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Braun habe ich mit sehr gutem Erfolg eine galvanometrische Compensationsmethode angewandt (siehe Figur).



Zum Compensiren wurden ein Accumulator benutzt. Den gemeinsamen Theil der beiden Stromkreise bildete ein grosser Rheostat von Hartmann und Braun von 0,1 bis 4000 Ohm. In den Hauptstromkreis waren dauernd 20,000 Ohm eingeschaltet, ausserdem ein zweiter Rheostat,



welcher gestattete den Gesamtwiderstand des Hauptstromkreises constant zu erhalten. Der stromlose Zustand des compensirten Stromkreises wurde an einem empfindlichen Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer beobachtet. Die unbekannten electromotorischen Kräfte, welche mit derjenigen eines Latimer-Clark-Normalelements verglichen wurden, verhalten sich in dieser Anordnung, wie die Widerstände im gemeinsamen Theil der Stromkreise. Zur Controle der Constanten, d. h. desjenigen Widerstands im grossen Rheostaten, bei welchem das Normalelement compensirt war, wurden jedesmal zwei kleine Latimer-Clark-Elemente neu hergestellt und compensirt. Erst wenn die Einstellung mit diesen gemacht war, wurde auf das Normalelement umgeschaltet. In ähnlicher Weise wurde bei der Beobachtung der untersuchten Flüssigkeiten verfahren. Es wurden stets zwei Ketten von derselben Zusammensetzung gleichzeitig hergestellt. War mit der einen die Einstellung vollzogen, so wurde auf die zweite umgeschaltet, und die Messung nur als gültig angenommen, wenn der Werth der zweiten Kette nur wenig von demjenigen der ersten verschieden war. Auf diese Weise ist sowohl im Normalelement, wie in der untersuchten Combination ein Stromstoss vermieden.

Die electromotorischen Kräfte der untersuchten Ketten sind durch Einfluss der Temperatur, Oberflächenveränderungen u. s. w. beträchtlichen Schwankungen unterworfen, sodass die Ermittlung des absoluten Werthes jeden Augenblick ohne Rechnung möglich sein muss. Dies wurde in folgender Weise erreicht. Durch Schwächung resp. Verstärkung des Accumulatorenstromes kann man der Constanten der Messmethode jeden beliebigen Werth beilegen. Ich habe einen derartigen Werth der Constanten ausgewählt, bei welchem die in dem gemeinsamen Theile der beiden Stromkreise, also in dem grossen Rheostaten gezogene Anzahl Ohm nach Division mit zehn den Werth der unbekannten Potentialdifferenz in Millivolt ergab. Nur bei den sehr constanten Concentrationsketten von  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$  habe ich noch die zehntel Ohm berücksichtigt. Die Potentialdifferenzen der Flüssigkeitsketten wurden im Verlauf einer Stunde 4 bis 5 Mal gemessen. Während die hierbei erhal-

tenen Weithe für Concentrationsketten um höchstens 2 Proc. unter einander differirten (für die Gruppe HCl, NaCl, KCl, LiCl kaum  $\frac{1}{2}$  Proc.), zeigten sich bei Gegeneinanderschaltung von verschieden concentrirten Lösungen chemisch verschiedener Salze, beträchtliche Abweichungen von 5 Proc. und mehr. Besonders bei sehr grossen Concentrationsunterschieden nahm die electromotorische Kraft der Kette meist rasch ab. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass diese Abnahme eine continuirliche, zog ich den Anfangswerth, also den höchsten gemessenen Werth der Potentialdifferenz in Rechnung. Die in den Tabellen angegebenen Werthe sind Mittelwerthe von mehreren zu verschiedenen Zeiten untersuchten Ketten. Bei vielen Ketten lässt sich die Temperatur kaum längere Zeit vollständig constant halten. Da eine Correctur in dieser Hinsicht mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, habe ich es vorgezogen, die Beobachtungen an Ketten, an denen die Temperaturschwankungen beträchtlich waren, gänzlich zu verwerfen.

Die Flüssigkeiten wurden in den von Nernst angegebenen Gefässen gegeneinandergeschaltet. Die von Nernst gemachten Angaben zum Arbeiten mit Quecksilberelectroden sind vollständig ausreichend. Beiläufig erwähnt sei, dass ein Ausspülen und Durchtränken des unlöslichen Salzes mit der betreffenden Lösung vor dem Versuch günstig auf die Constanz der Potentialdifferenz einwirkt. Die Reinheit des Materials war in genügendem Maasse vorhanden. Bei Herstellung der Lösungen und Verdünnungen waren mir die ausführlichen Angaben von Hrn. F. Kohlrausch<sup>1)</sup>, an die ich mich ausschliesslich gehalten habe, von grossem Nutzen. Die specifischen Gewichte sind mit den Werthen der Gerlach'schen Tabellen verglichen worden.

#### Beobachtungen an Concentrationsketten.

Die Messungen sind bei 18° ausgeführt. Für das Verhältniss der Concentrationen  $k = c_2/c_1$  ist dasjenige der Leitungsvermögen eingeführt<sup>2)</sup>. Mit anderen Worten, es ist  $k$

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 172. 1885.

2) Siehe W. Nernst, l. c. p. 144.

multiplieirt mit dem Dissociationsgrad  $\lambda/\lambda_\infty$  aus dem Grunde in Rechnung gezogen, weil die Anzahl activer Ionen mit wachsenden Concentration zu Gunsten electromotorisch unwirksamer Molecüle abnimmt. Die Leitungsvermögen sind aus den Kohlrausch'schen Tabellen<sup>1)</sup> entnommen. Alle drei Rubriken der folgenden Tabellen enthalten die Werthe der electromotorischen Kräfte in Volt. Die Lösungen befinden sich zwischen Electroden von Quecksilber, die mit Calomel depolarisirt sind. Die positive Stromrichtung gilt für alle Ketten der Tabellen 1—8, wie es die Theorie verlangt von der concentrirten zur verdünnten Lösung.

## 1. Gruppe: HCl, KCl, NaCl, LiCl.

Tabelle 1.

HCl

<i>k</i>	<i>E</i> ber. uncorr.	<i>E</i> ber. corr.	<i>E</i> beobachtet
2	0,0289	0,0286	0,0272
5	0,0672	0,0662	0,0660
10	0,0960	0,0935	0,0926
50	0,1628	0,1592	0,1502
100	0,1920	0,1880	0,1820
1000	0,2880	0,2620	0,2390

Tabelle 2.

KCl

<i>k</i>	<i>E</i> ber. uncorr.	<i>E</i> ber. corr.	<i>E</i> beobachtet
2	0,0169	0,0166	0,0165
5	0,0395	0,0384	0,0390
10	0,0565	0,0542	0,0535
50	0,0960	0,0931	0,0918
100	0,1130	0,1070	0,1090
1000	0,1695	0,1460	0,1250

Tabelle 3.

NaCl

<i>k</i>	<i>E</i> ber. uncorr.	<i>E</i> ber. corr.	<i>E</i> beobachtet
2	0,0129	0,0127	0,0130
5	0,0300	0,0292	0,0290
10	0,0429	0,0409	0,0405
50	0,0729	0,0701	0,0686
100	0,0858	0,0808	0,0765
1000	0,1287	0,1086	0,0898

Tabelle 4.

LiCl

<i>k</i>	<i>E</i> ber. uncorr.	<i>E</i> ber. corr.	<i>E</i> beobachtet
2	0,0107	0,0105	0,0100
5	0,0249	0,0244	0,0255
10	0,0353	0,0340	0,0345
50	0,0606	0,0582	0,0566
100	0,0712	0,0663	0,0636
1000	0,1068	0,0861	0,0845

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 195. 196.

2. Gruppe:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ .  
Electroden und Stromrichtung wie bei der 1. Gruppe.

Tabelle 5.  
 $\text{HCl} | \text{HNO}_3 | \text{HNO}_3 | \text{HCl}$   
 $\text{HNO}_3$

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0296	0,0293	0,0295
5	0,0687	0,0676	0,0666
10	0,0984	0,0958	0,0909
50	0,1670	0,1631	0,1581
100	0,1968	0,1920	0,1851
1000	0,2952	0,2680	0,2220

Tabelle 6.  
 $\text{KCl} | \text{KNO}_3 | \text{KNO}_3 | \text{KCl}$   
 $\text{KNO}_3$

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0180	0,0178	0,0160
5	0,0419	0,0411	0,0405
10	0,0600	0,0577	0,0566
50	0,1020	0,0990	0,0925
100	0,1200	0,1140	0,1111
1000	0,1800	0,1175	0,1490

Tabelle 7.  
 $\text{KCl} | \text{KClO}_3 | \text{KClO}_3 | \text{KCl}$   
 $\text{KClO}_3$

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0195	0,0193	0,0202
5	0,0445	0,0438	0,0402
10	0,0638	0,0615	0,0600
50	0,1085	0,1050	0,1009
100	0,1276	0,1210	0,1140
1000	0,1914	0,1695	0,1480

Tabelle 8.  
 $\text{NaCl} | \text{NaNO}_3 | \text{NaNO}_3 | \text{NaCl}$   
 $\text{NaNO}_3$

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0139	0,0137	0,0140
5	0,0323	0,0318	0,0311
10	0,04625	0,0442	0,0420
50	0,0785	0,0765	0,0760
100	0,0925	0,0870	0,0770
1000	0,1387	0,1185	0,0991

3. Gruppe:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Electroden: Quecksilber mit  $\text{HgSO}_4$  depolarisirt. Strom-  
richtung: Mit Ausnahme der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der positive Strom  
in allen Fällen von der verdünnten zur concentrirten Lösung.

Tabelle 9.

$k$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
2	—	—	—	—	—
5	0,0320	0,0260	0,0262	0,0071	0,0158
10	0,0461	0,0402	0,0415	0,0102	0,0245
50	0,0750	0,0652	0,0650	—	—
100	0,0900	0,0775	0,0830	0,0205	0,0484
1000	0,1210	0,1180	0,1210	0,0298	0,0690

Da die beobachtete Stromrichtung nicht mit der be-  
rechneten übereinstimmt, sind hier die nach Nernst be-  
rechneten Werthe nicht mit aufgeführt.

4. Gruppe:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ .

Tabelle 10, 11, 12; Electroden: Amalgamirtes Zink; Tabelle 13; Electroden: Silberstäbchen. Stromrichtung: In allen Fällen von der verdünnten zur concentrirten Lösung, wie es die Theorie verlangt. Kleine Erschütterungen beeinflussen diese Ketten in hohem Maasse.

Tabelle 10.

 $\text{ZnCl}_2$ 

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0126	0,0122	—
5	0,0295	0,0280	0,02608
10	0,0422	0,0391	0,0370
50	0,0718	0,0637	—
100	0,0844	0,0758	0,0721
1000	0,1266	0,1140	0,1101

Tabelle 11.

 $\text{ZnSO}_4$ 

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0112	0,0106	—
5	0,0262	0,0225	0,0170
10	0,0374	0,0298	0,0269
50	0,0634	0,0443	0,0353
100	0,0748	0,0500	0,0484
1000	0,1122	0,0760	0,0710

Tabelle 12.

 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0092	—	—
5	0,0209	—	0,0170
10	0,0301	—	0,0245
50	0,0521	—	0,0380
100	0,0602	—	0,0500
1000	0,0903	—	0,0721

Tabelle 13.

 $\text{AgNO}_3$ 

$k$	$E$ ber. uncorr.	$E$ ber. corr.	$E$ beob- achtet
2	0,0183	0,0177	0,018
5	0,0426	0,0410	0,0400
10	0,0612	0,0579	0,0562
50	0,1035	0,0950	0,0885
100	0,1224	0,1120	0,1040
1000	0,1836	0,1420	0,1400

## Ergebnisse.

Für die Chloride und Nitate ergeben die Tabellen 1—8 eine recht gute Uebereinstimmung der gemessenen und nach Nernst berechneten Werthe. (Die geringen Abweichungen nehmen mit wachsendem Concentrationsverhältniss zu. Mit der Verdünnung 0,001 Normal ist oft schon eine vielprocentische Abweichung verbunden, wie wir aber später sehen werden, wachsen bei noch grösseren Verdünnungen von zum Beispiel 0,0001 Normallösung die Potentialdifferenzen überhaupt nicht weiter an.) Die Tabellen 5—8 bestätigen zu gleicher Zeit das Superpositionsprincip für Chloride und Nitate. Die Constanz der Werthe wird durch die Länge dieser Ketten ungünstig beeinflusst. Die vierte Gruppe zeigt ebenso eine hinreichende Uebereinstimmung. Die

Werthe derselben können auch nach der Theorie des Hrn. von Helmholtz ermittelt werden. Die electromotorische Kraft der Zinkchloridkette war bedeutenden Schwankungen unterworfen. Auch die Constanz der andern Ketten war geringer als bei allen übrigen Gruppen. (Die hier verwendete Kettencombination kommt im weitem Verlauf der Untersuchung nicht mehr zur Anwendung.) Die Substanzen der dritten Gruppe geben bis auf die Schwefelsäurekette eine der Theorie entgegengesetzte Stromrichtung. Da jedoch auch die absoluten Werthe der Schwefelsäurekette von der Theorie abweichen, habe ich dieselben mit in Tabelle 9 aufgenommen. Hier sei nur bemerkt, dass zu dem beobachteten Werth 0,0102 Volt (Tabelle 9) der nach Nernst berechnete (corrigirte) Werth 0,0395 Volt gehört.

Die Nernst'sche Theorie unterscheidet streng zwischen Electroden die bezüglich des Kations und solchen die bezüglich des Anions umkehrbar sind. Das äussere Merkzeichen der bezüglichen Ketten ist die verschiedene Stromrichtung. In den bezüglich des Anions umkehrbaren Combinationen, mit denen wir es hier zu thun haben, wirkt der osmotische Druck an den Electroden stets im Sinne eines Stromes von der concentrirten zur verdünnten Lösung. Die Componente, die Potentialdifferenz zwischen den zwei Lösungen, verstärkt jedoch nur die Gesamtkraft, wenn die Geschwindigkeit des Kations grösser wie diejenige des Anions ist, sie schwächt dieselbe, wenn in umgekehrter Weise das Anion schneller wandert, als das Kation. Im Grenzfall, wenn die Geschwindigkeit des Kations  $= 0$  ist, würde auch die Potentialdifferenz der Kette  $= 0$  sein. Die Theorie schliesst somit die Möglichkeit einer Stromrichtung von der verdünnten zur concentrirten Lösung, wie wir sie an den Salzen der Gruppe 3 constatirt haben, aus. Ein Versuch, diese Abweichung im Sinne der Theorie zu erklären, ist daher nicht ausführbar.

Die Nernst'sche Theorie ergibt also für die Concentrationsströme der Chloride und Nitrates die Thatfachen entsprechende Werthe. Die Ketten, welche analog den Calomelketten mit  $\text{HgSO}_4$  depolarisirt sind, zeigen eine der Theorie entgegengesetzte Stromrichtung.

Auswerthung der Formel für die Potentialdifferenz aus der Planck'schen Theorie.

Nach Planck ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden concentrirten, chemisch verschiedenen Lösungen (mit der Bedingung, dass alle Ionen gleichwerthig, in unserem Falle einwerthig sind) aus der Formel:

$$(1) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \lg \xi,$$

in welcher  $R$  den osmotischen Druck,  $\varepsilon$  die electricische Ladung eines einwerthigen positiven Ions bedeutet (also eine Constante) und  $\xi$  aus der Gleichung:

$$(2) \quad \frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\lg \frac{c_2}{c_1} - \lg \xi}{\lg \frac{c_2}{c_1} + \lg \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1},$$

zu berechnen ist. In dieser sind:

$c_2$  und  $c_1$  die Concentrationen der sich berührenden Lösungen.

$U_2 = u_2 c_2$ ,  $U_1 = u_1 c_1$ ; und hier  $u_2$ ,  $u_1$  die Geschwindigkeiten der positiven Ionen.

$V_2 = v_2 c_2$ ,  $V_1 = v_1 c_1$ ; und hier  $v_2$ ,  $v_1$  die Geschwindigkeiten der negativen Ionen.

Ich versuchte zuerst die Auflösung dieser in  $\xi$  transcendenten Gleichung durch graphische Darstellung, doch mit geringem Erfolg. Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Planck habe ich alsdann eine Nähierungsmethode angewandt, die genügend genaue Resultate ergab.

Bei den Berechnungen der Potentialdifferenzen von Concentrationsströmen musste selbst bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen stets noch eine Correction vorgenommen werden, die oft 4 Proc. und mehr betrug. Die Verdünnungen bis zu welchen wir gehen können, entsprechen noch nicht den Anforderungen der idealen Lösungen und so ist es hier wieder nothwendig, den Dissociationsgrad der Concentrationen  $c_2$  und  $c_1$  zu berücksichtigen. Im Voraus ist jedoch schon ersichtlich, dass die Correction bei zwei chemisch verschiedenen Lösungen bei weitem nicht die Grösse von 4 Proc. erreichen kann, weil die verschiedenen Salze in Bezug auf



ihre eigene Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei  $\lambda_\infty$ ) in fast gleichem Maasse fortschreiten, somit eigentlich das Verhältniss der Leitfähigkeiten  $\lambda_\infty$  in Betracht kommt. Immerhin musste die Correction der Verständlichkeit halber durchgeführt werden.

Ich hätte sogleich die Concentrationen mit ihrem Dissoziationsgrad multiplicirt in Gleichung (2) einführen können; alsdann wären die ermittelten  $\xi$  Werthe ohne allgemeine Gültigkeit gewesen, indem sie sich auf die von mir im speciellen angewandten Concentrationen beziehen. Da es ferner von Interesse ist, die Grösse der Correctionen zu kennen, so habe ich die  $\xi$  Werthe für ideale Lösungen aus Gleichung (2) berechnet, und die Correctionen aus meinen Curvenconstructions in folgender Weise ermittelt.

Bedenkt man, dass für kleine Concentrationsunterschiede die Correction sehr klein ist, dass ferner mit zunehmendem Concentrationsunterschiede die linke Seite der Gleichung

$$(3) \quad \frac{\lg \frac{c_2}{c_1} - \lg \xi}{\lg \frac{c_2}{c_1} + \lg \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} = \eta$$

sich dem Grenzwert  $+\xi$  schnell nähert, so ist ersichtlich, dass für die Correction statt Gleichung (2) gesetzt werden darf:

$$(4) \quad \frac{\xi u_2 c_2 - v_1 c_1}{v_2 c_2 - \xi v_1 c_1} = \eta.$$

Führen wir in dieser Gleichung für  $c_2$  und  $c_1$  die corrigirten Werthe  $c_1'$  und  $c_2'$  ein so lautet (4) nun:

$$(5) \quad \xi u_2 c_2' - u_1 c_1' = \eta (v_2 c_2' - \xi v_1 c_1').$$

Bedeutet:  $n$  die Anzahl der electromotorisch wirksamen Ionen,  $m$  die Anzahl der nicht dissociirten Molekeln,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_\infty$  die bezüglichen Leitungsvermögen, so verhält sich:

$$\frac{c_1'}{c_1} = \frac{n}{n+m} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty}; \text{ also } c_1' = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty} \cdot c_1; \text{ ebenso } c_2' = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 \infty} \cdot c_2.$$

Durch Substitution geht (5) dann über in:

$$(6) \quad \xi u_2 \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2 \infty} \cdot c_2 - u_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty} \cdot c_1 = \eta (v_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 \infty} c_2 - \xi v_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty} \cdot c_1).$$

Diese Gleichung enthält die corrigirten Werthe von  $\xi$  für ein bekanntes  $\eta$ .

Ist aus den für die idealen Lösungen construirten Curven für ein bestimmtes Concentrationsverhältniss  $c_2/c_1 = k$  der zu  $\xi$  gehörige Werth  $\eta$  entnommen, so sind diese  $\xi$  und  $\eta$  durch Gleichung (4) verbunden. Setzt man  $\eta$  in Gleichung (6) ein und ermittelt aus dieser  $\xi$ , so hat man mit Hülfe der Gleichung (1) denjenigen Werth der Potentialdifferenz, welcher mit der Erfahrung verglichen werden kann.

Beobachtungen an Flüssigkeitsketten mit chemisch verschiedenen Salzen.

Wir beginnen mit dem Specialfall der gleichen Gesamtkonzentration, für welchen die Gleichung (1) die vereinfachte Gestalt annimmt:

$$(7) \quad \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{s} \cdot \lg \frac{u_1 + v_2}{v_1 + u_2}.$$

Hier kommen die in der Einleitung unter b) angeführten Ketten zur Anwendung. Die Hg Electroden sind überall in den Tabellen weggelassen.

Tabelle 14 und 15.

Potentialdifferenzen zwischen  $\frac{1}{10}$  Normallösungen. In allen Ketten floss der Strom von der erstgenannten Lösung zur zweiten, in Ketten mit Quecksilberelectroden umspült diejenige Lösung den negativen Pol der Kette, deren Kation die grössere Geschwindigkeit besitzt, bei Ketten, deren Electroden feste Metalle sind (die drei letzten Beobachtungen in Tabelle 14), gibt die Geschwindigkeit des Anions den Ausschlag.

Tabelle 14.

Electroden: Hg, Hg, Cl<sub>2</sub>.

	beobachtet	berechnet
HCl   KCl	0,0280	0,0282
HCl   NaCl	0,0333	0,0334
HCl   (NH <sub>4</sub> )Cl	0,0290	0,0295
HCl   LiCl	0,0358	0,0358

	beobachtet	berechnet
$\text{KCl}   \text{NaCl}$	0,0050	0,0062
$\text{KCl}   \text{LiCl}$	0,0075	0,0087
$\text{NaCl}   \text{LiCl}$	0,0024	0,0024
$\text{BaCl}_2   \text{ZnCl}_2$	0,0014	0,00145

Electroden: Hg,  $\text{HgSO}_4$ .

	stromlos	stromlos
$\text{ZnSO}_4   \text{CuSO}_4$	0,0155	0,0152
$\text{H}_2\text{SO}_4   \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,0152	0,0162
$\text{H}_2\text{SO}_4   \text{ZnSO}_4$	0,0145	0,0162
$\text{H}_2\text{SO}_4   \text{MgSO}_4$	0,0180	0,0156

Electrode: amalgam. Zink.

	beobachtet
$\text{ZnCl}_2   \text{ZnSO}_4$	0,0342
$\text{ZnCl}_2   \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,0302
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2   \text{ZnSO}_4$	0,0065

Tabelle 15.

	beobachtet	berechnet
$\text{HCl}   \text{HNO}_3   \text{LiCl}$	0,0370	0,0371
$\text{HCl}   \text{KNO}_3   \text{NaCl}$	0,0350	0,0355
$\text{NaCl}   \text{KNO}_3   \text{LiCl}$	0,0026	0,0028
$\text{HCl}   \text{KClO}_3   \text{KCl}$	0,0360	0,0368
$\text{HCl}   \text{HNO}_3   \text{KClO}_3   \text{NaCl}$	0,0375	0,0370
$\text{KCl}   \text{HCl}   \text{KNO}_3   \text{NaCl}$	0,0070	0,0073
$\text{H}_2\text{SO}_4   \text{ZnCl}_2   \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,0130	0,0151

Die totale Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe, sowie die Constanz dieser Ketten hat mich veranlasst, die Gültigkeit der Formel für stärker concentrirte Lösungen zu prüfen. Die wenigen Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, liessen mich jedoch bis jetzt zu keinem Resultat kommen. Es ergab sich z. B. bei Gegeneinanderschaltung einer 26%igen Chlornatriumlösung gegen eine äquivalente Chlorwasserstoffsäure die Potentialdifferenz von 0,0289 Volt statt der berechneten 0,0333 Volt.

Die folgenden Ketten bedürfen einer etwas abgeänderten Correction. Bei den Concentrationsströmen setzten wir zur Berechnung statt  $C \cdot \lg \frac{c_2}{c_1}$  den Ausdruck  $C \cdot \lg \frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ , wo  $\lambda$

die Leitungsvermögen bei den betreffenden Concentrationen bedeuten. Sind die Endglieder aber chemisch verschieden, so kommt ein osmotischer Druck an den Electroden zur Geltung von der Grösse  $C \left( \lg c_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 \infty} - \lg c_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty} \right)$ . Die Correction ist nicht bedeutend.

Setzt man dreigliedrige Ketten zusammen, in der Weise, dass zwischen zwei Lösungen ein Konzentrationsstrom entsteht, die beiden anderen äquivalente Lösungen chemisch verschiedener Salze sind, so erhält man paarweise zusammengehörige Ketten mit identischen Endgliedern. Die Ketten eines solchen Paares unterscheiden sich nur durch die beiden Mittelglieder. Einige Beispiele folgen weiter unten. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden gleich concentrirten Lösungen sind in beiden Ketten nach dem Superpositionsprincip gleich, ausserdem gleich gerichtet, und können nach Formel 7 berechnet werden. Dagegen sind die zwei Konzentrationsströme, welche nach Nernst berechnet werden können, an Grösse verschieden, somit müssen auch die Potentialdifferenzen der beiden Ketten verschiedene Werthe ergeben, die ich als Grenzwerte bezeichnen will.

Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung überein.

	berechnet	beobachtet
0,1 HCl   0,01 HCl   0,01 NaCl	= 0,1286	0,1280
0,1 HCl   0,1 NaCl   0,01 NaCl	= 0,0732	0,0727
0,1 HCl   0,01 HCl   0,01 LiCl	= 0,1308	0,1309
0,1 HCl   0,1 LiCl   0,01 LiCl	= 0,0698	0,0702

Schaltet man in diesen Combinationen das Mittelglied aus, so gehen die zwei zusammengehörigen Ketten in eine identische über, welche den allgemeinsten Fall einer Flüssigkeitskette mit zwei verschieden concentrirten chemisch verschiedenen Lösungen repräsentirt. Für die Potentialdifferenz solcher zweigliedriger Ketten der allgemeinsten Form hat sich folgende Gesetzmässigkeit ergeben:

Die Potentialdifferenz chemisch verschiedener Lösungen von beliebiger Concentration liegt stets innerhalb der beiden Grenzwerte, welche sich ergeben, wenn man in die Kette zwei Mittelglieder einschaltet, in der Weise, dass je ein Konzentrationsstrom und eine Potentialdifferenz zwischen gleich concentrirten Lösungen entsteht.

Die ausführlichen Messungen an einigen Ketten, welche den allgemeinen Fall verificiren, sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die erste Spalte gibt die angewandten Concentrationen an, die zweite, die aus der Planck'schen Theorie berechnete Potentialdifferenz  $\varphi_2 - \varphi_1$ , die dritte, dieselbe Grösse mit Berücksichtigung des Dissociationsgrades und der kleinen Abweichungen von der Temperatur 18°. Die vierte Columnne enthält die nach Nernst berechneten osmotischen Druckgrössen, die bereits auf die oben angegebene Weise corrigirt sind. Die fünfte Columnne gibt die Summen der Werthe aus den Columnen drei plus vier, die letzte endlich die direct beobachteten electromotorischen Kräfte der Ketten. Der positive Strom fliesst im Allgemeinen von der erstgenannten Lösung zur zweiten, im Gegenfalle ist den Werthen ein — vorgesetzt.

Tabellen 16—19.

## HCl | LiCl.

Concentration HCl   LiCl	$\frac{R}{\epsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E be- rechnet	E beob- achtet
0,001 : 0,1	0,04523	0,0452	— 0,1160	— 0,0708	— 0,0725
0,01 : 0,1	0,03074	0,0307	— 0,0564	— 0,0257	— 0,0222
0,1 : 0,1	0,0358	—	—	0,0358	0,0352
0,1 : 0,05	0,04126	0,0411	0,0196	0,0607	0,0581
0,1 : 0,02	0,05012	0,0501	0,0410	0,0911	0,0905
0,1 : 0,01	0,05743	0,05801	0,0582	0,1162	0,1181
0,1 : 0,002	0,09808	0,0981	0,0975	0,1956	0,1900
0,1 : 0,001	0,1154	0,1140	0,1142	0,2282	0,2209
0,1 : 0,0001	0,1731	0,1710	0,1700	0,3410	0,3208
1,0 : 0,0001	0,2308	0,2300	0,2260	0,4560	0,4120

## HCl | NaCl.

Concentration HCl   NaCl	$\frac{R}{\epsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E be- rechnet	E beob- achtet
0,1 : 0,1	0,0334	—	—	0,0334	0,0330
0,1 : 0,05	0,039305	0,0398	0,0182	0,0580	0,0572
0,1 : 0,02	0,048465	0,0485	0,0400	0,0885	0,0871
0,1 : 0,01	0,05615	0,0575	0,0570	0,1155	0,1169
0,1 : 0,002	0,09802	0,0980	0,0975	0,1955	0,1820
0,1 : 0,001	0,1152	0,1142	0,1102	0,2244	0,2190
0,1 : 0,0001	0,1729	0,1700	0,1706	0,3406	0,3285
1,0 : 0,0001	0,2307	0,2300	0,2260	0,4560	0,4000

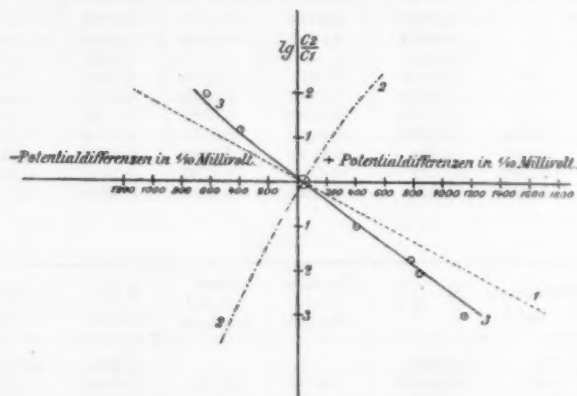
## KCl | LiCl.

Concentration KCl   LiCl	$\frac{R}{\epsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E be- rechnet	E beob- achtet
0,001 : 0,1	0,04450	0,0451	- 0,1150	- 0,0699	- 0,0722
0,01 : 0,1	0,02344	0,0224	- 0,0570	- 0,0346	- 0,0350
0,1 : 0,1	0,0077	0,0072	—	0,0072	0,0075
0,1 : 0,01	0,00063	0,0006	0,0577	0,0583	0,0574
0,1 : 0,002	- 0,001365	- 0,0014	0,0970	0,0956	0,0920
0,1 : 0,001	- 0,00187	- 0,0019	0,1140	0,1121	0,1102
0,1 : 0,0001	- 0,00323	- 0,0032	0,1710	0,1678	0,1520

## NaCl | LiCl.

Concentration NaCl   LiCl	$\frac{R}{\epsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E be- rechnet	E beob- achtet
0,001 : 0,1	0,04440	0,0444	- 0,1132	- 0,0688	- 0,0655
0,01 : 0,1	0,02110	0,0211	- 0,0564	- 0,0353	- 0,0350
0,1 : 0,1	0,0024	0,0026	—	0,0026	0,0024
0,1 : 0,01	- 0,01436	- 0,0150	0,0580	0,0430	0,0418
0,1 : 0,002	- 0,02506	- 0,0251	0,0989	0,0738	0,0752
0,1 : 0,001	- 0,02966	- 0,0297	0,1154	0,0857	0,0824
0,1 : 0,0001	- 0,04427	- 0,0442	0,1698	0,1256	0,1120

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung muss als eine gute bezeichnet werden. Man erkennt aus den Tabellen, dass die Verschiedenheit des Kations der bei-



den Lösungen hauptsächlich in der Nähe des Concentrationsverhältnisses 1 zur Geltung kommt, mit wachsendem Concentrationsunterschied aber nicht mehr die Geschwindigkeit

der Ionen ausschlaggebend ist, sondern die Anzahl derselben, wir es also in der Hauptsache wieder mit einem Concentrationsstrom zu thun haben. In beistehender Skizze sind die Werthe der Columnen 3, 4, 5 aus Tabelle 19 in ein Coordinatensystem eingetragen, in welchem die Abscissen Potentialdifferenzen, die Ordinaten die Logarithmen aus dem Concentrationsverhältniss bedeuten. Die — — — Curve 1 für die osmotischen Druckgrössen wird dann eine Gerade und ergibt mit der : — — Curve 2, welche die Potentialdifferenzen an der Berührungsschicht angibt, die Resultirende, Curve 3. Diese stellt also die für die Enden der Kette berechneten Potentialdifferenzen dar; die beobachteten Werthe sind mit einem  $\odot$  umgeben eingezeichnet und weichen nur für grosse Concentrationsunterschiede beträchtlich von der berechneten Curve ab.

Gegen die Richtigkeit dieser Erklärungen der beobachteten Werthe könnten die Einwände erhoben werden, einmal dass *chemisch verschiedene* Endglieder in verschiedener Weise auf die Electroden einwirken könnten, ferner dass bei *verschieden concentrirten* Endgliedern der osmotische Druck an den Electroden doch nicht so zum Ausdruck komme, wie er sich aus der Nernst'schen Theorie berechnen lasse.

Die im folgenden wiedergegebenen Beobachtungen an Ketten, bei welchen die Möglichkeit solcher Uebelstände ausgeschlossen war, lassen diese Einwände als unbegründet erscheinen.

Eine ungleiche chemische Einwirkung auf die Electroden ist ausgeschlossen bei Ketten von der Form d, 1 (siehe Einleitung). Beispiele:

Tabellen 20—22.

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechnet	beobachtet
0,1 KCl   0,01 LiCl   0,001 KCl	0,1384	0,1230
0,1 KCl   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 KCl	0,2004	0,1790
0,1 LiCl   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 LiCl	0,1918	0,1900
0,1 NaCl   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 KNO <sub>3</sub>   0,001 NaCl	0,2011	0,1820



Der Einfluss der verschiedenen Concentration ist vermieden in den folgenden Ketten (siehe Einleitung d, 2)

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechnet	beobachtet
0,1 KCl   0,01 LiCl   0,1 NaCl	0,0138	0,0132
0,1 HCl   0,001 LiCl   0,1 NaCl	0,1437	0,1444
0,001 KCl   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 LiCl	0,0000	0,0011
0,01 HCl   0,1 KNO <sub>3</sub>   0,01 NaCl	0,0129	0,0122
0,01 HCl   0,1 KClO <sub>3</sub>   0,01 NaCl	0,0179	0,0161

Endlich einige Ketten mit identischen Endgliedern, welche somit von den Electroden unabhängige Werthe ergeben (Combination d, 3).

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechnet	beobachtet
0,1 KCl   0,1 NaCl   0,001 LiCl   0,1 KCl	0,0018	0,0010
0,1 KCl   0,1 HCl   0,01 LiCl   0,1 KCl	0,0286	0,0311
0,1 LiCl   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 LiCl   0,1 LiCl	0,1192	0,0984
0,01 NaCl   0,01 HCl   0,1 KNO <sub>3</sub>   0,01 NaCl	0,0204	0,0200
0,01 NaCl   0,1 KClO <sub>3</sub>   0,1 KNO <sub>3</sub>   0,01 NaCl	0,0063	0,0059
0,001 LiCl   0,001 KNO <sub>3</sub>   0,1 HNO <sub>3</sub>   0,001 LiCl	0,0090	0,0059
0,001 KCl   0,1 HCl   0,001 LiCl   0,001 KCl	0,0037	0,0029
0,01 HCl   0,1 KClO <sub>3</sub>   0,1 KNO <sub>3</sub>   0,01 HCl	0,0013	0,0002

#### Besondere Fälle.

1. *Salzgemische.* Eine Normallösung, in welcher sich die gelösten Aequivalenttheile NaCl zu LiCl wie 8:2 verhalten, möge gegen eine zweite Normallösung geschaltet sein, in der 5 Aequivalenttheile NaCl und 5 Theile LiCl gelöst sind. Für diese Kette:

$$1,0 \left\{ \begin{matrix} c_1 \text{ NaCl} & | & c_2 \text{ NaCl} \\ c_2 \text{ LiCl} & | & c_1 \text{ LiCl} \end{matrix} \right\} 1,0$$

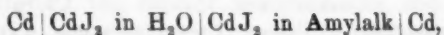
in welcher alle Glieder das gleiche Anion haben, ist nach

der Planck'schen Theorie die Potentialdifferenz bestimmt durch die Gleichung:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{s} \cdot \lg \frac{u_1 c_1 + u_2 c_2 + v}{v + u_2 + c_2 (u_1 - u_2)}.$$

Für das angeführte Beispiel ergab die Berechnung 0,00074 Volt, die Beobachtung in einem Fall 0,1, in einem zweiten 0,4 Millivolt, somit bei der Kleinheit der Kräfte eine genügende Uebereinstimmung.

2. *Verschiedene Lösungsmittel.* Das Lösungsmittel an sich kann nach der Dissociationshypothese keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausüben. Es würde somit eine Kette der Form:



in äquivalenten Lösungen, keine Potentialdifferenzen ergeben, wenn die Ionengeschwindigkeiten derselben Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht verschiedene wären. Es verhält sich demnach eine solche Kette, wie eine mit zwei chemisch verschiedenen Salzen in äquivalenten Lösungen. Versuche mit Cadmiumelectroden gaben eine manchmal nicht unbedeutende Potentialdifferenz, welche ich den ungleichen Metallelektroden zuschreibe; bei Anwendung von Quecksilberelectroden war nur mit Hülfe des Electrometers (Hankel) eine kleine electromotorische Kraft nachzuweisen.

#### Resultat.

Das Ergebniss des letzten Theils der Abhandlung ist die experimentelle Bestätigung der Planck'schen Theorie.

Aus den Beobachtungen folgt, dass in äquivalenten Lösungen Salze mit gleichem Anion oder Kation dem Spannungsgesetz folgen. So lange die Lösungen äquivalent oder nahezu äquivalent sind, ist die Stromrichtung durch dasjenige der beiden ungleichen Ionen, welches die grössere Geschwindigkeit hat, bestimmt, indem dasselbe mit dem positiven Strom wandert. Im allgemeinen ist die Stromrichtung an die von Planck aufgestellte Bedingung  $U_1 + V_2 \leq U_2 + V_1$  geknüpft. Die Tabelle 22 enthält unabhängig von der Nernst'schen Theorie die vollständige Bestätigung der Theorie von Planck

für die Chlorgruppe,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$ . Durch das abweichende Verhalten der mit  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  depolarisirten Electroden war es nicht möglich, die Verbindungen der  $\text{SO}_4$  Gruppe für den allgemeinen Fall der verschiedenen Concentrationen zu untersuchen. Ob sich diese Gruppe auch der Planck'schen Theorie nicht einfügt, oder ob diese Ausnahmen durch secundäre Erscheinungen an den Electroden erklärt werden können, ist mit Hilfe der von mir angewandten Methode nicht zu entscheiden. Eine weitere Untersuchung in diesem Sinne müsste mit Tropfelectroden vorgenommen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen sind zum grössten Theil in dem physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Einige Controlversuche wurden mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. E. Wiedemann im physikalischen Institut Erlangen angestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Braun meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung während derselben abstatton zu dürfen.

Physik. Inst. Tübingen, April 1891.

**XI. Ueber den Einfluss der elastischen Nachwirkung und der dauernden Deformation auf Messungen mit Torsionselasticität;  
von W. Negbaur.**

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über Torsionselasticität, welche angestellt wurden, um die für Zuverlässigkeit (Constanz des Moduls) geeignetsten Bedingungen auszufinden, haben sich einige Resultate allgemeinerer Art ergeben, die ich im Folgenden kurz zusammengestellt und, wo es mir nothwendig erschien, mit einigen Zahlenangaben belegt habe.

1) An Stahl-, Neusilber- und Nickeldrähten erwies sich der Torsionsmodul in weiten Grenzen als unabhängig von dauernden Deformationen. Es wird somit durch Drillung des Drahtes, d. h. durch Verdrehung seiner Endquerschnitte gegeneinander der Modul, welcher durch den individuellen Charakter des Objects einmal gegeben ist, nicht geändert. Die Drehungsmomente wurden an einem horizontal gespannten Drahte ermittelt. Derselbe war in eine Messingröhre eingezogen, an beiden Enden war er eingelöthet; in seiner Mitte trug er eine Scheibe; an der Peripherie derselben wirkte ein mittelst eines Coconfadens angehängtes Gewicht tordirend. Die Winkel wurden mit Fernrohr und Scala gemessen. Nach Bestimmung der Ruhelage und der Spiegelablenkung für eine gewisse Belastung des einen Hebelarms wurde der Draht deformirt. Die neue Gleichgewichtslage war um den Winkel  $D$  der dauernden Deformation von der früheren Ruhelage verschoben. Durch Drehung des Gehäuses, womit gleichzeitig der Draht bewegt wurde, konnte die Spiegelebene wieder senkrecht zur Fernrohraxe gestellt werden. Alsdann wurde die Grösse der Spiegelablenkung für dieselbe Belastung von neuem bestimmt. Durch dieses Zurückdrehen des Gehäuses mit dem Draht wird die Beobachtungsweise unabhängig von einer etwaigen Schwerpunktsverlegung.

Folgende Beobachtungsreihe hat sich an einem Neusilberdraht ergeben. In Spalte 2 sind die dauernden Deformationen in Bezug auf die ursprüngliche Ruhelage (absolut), in Spalte 3 in Bezug auf die jeweilig vorausgegangene Ruhelage (relativ) angegeben. Die letzte Columnne enthält die Spiegelablesungen bei der Belastung des einen Hebelarms mit 1 g.

Nr.	Dauernde Deformation in Graden		Anzahl der Scalentheile in mm
	absolut	relativ	
1.	0	0	355,1
2.	"	"	355,1
3.	"	"	355,2
4.	"	"	355,1
5.	0,151	0,151	355,2
6.	"	"	355,2
7.	0,607	0,456	355,3
8.	"	"	355,3
9.	3,917	3,31	356,0
10.	"	"	355,9
11.	9,557	5,64	355,8
12.	"	"	355,6
13.	17,727	8,17	355,6
14.	"	"	355,9
15.	38	20	356,0
16.	"	"	356,0
17.	"	"	356,1
18.	63	25	356,0
19.	"	"	355,5
20.	55,95	-7,05	355,1
21.	"	"	355,3
22.	50,649	-5,301	355,7
23.	"	"	355,5
24.	25	-25	355,5
25.	"	"	355,5
26.	-20	-45	356,0
27.	"	"	355,8
28.	-110	-90	355,6
29.	"	"	355,4
30.	-20	+90	355,5
31.	-	+20	356,0

Bei anderen Versuchsreihen wurde mit demselben Erfolg der Einfluss von Deformationen bis  $270^\circ$  geprüft. Bei Stahldrähten nimmt nach den ersten grösseren Deformationen der Spiegelausschlag um ein geringes zu.

2) An einem und demselben Draht lassen sich in zweckmässiger Behandlung durch gewisse, periodisch wiederkehrende Torsionen dieselben Endzustände sowohl in Bezug auf dauernde

Deformation, als auch auf elastische Nachwirkung herstellen.

Die bekannten Erscheinungen der Accomodation wurden eingehend verfolgt. Wird ein Draht eine bestimmte Zeit hindurch um einen constanten Winkel  $+\alpha$  tordirt, so nimmt er nach Ablauf dieser Zeit nicht direct seine neue Ruhelage ein, sondern durchwandert eine erste Strecke schnell, alsdann den Rest der elastischen Nachwirkungsdeformation in verhältnissmässig langer Zeit, um schliesslich seine neue Ruhelage, die um den Winkel  $D$  der dauernden Deformation von der ursprünglichen Ruhelage entfernt ist, einzunehmen. Werden die Torsionen um den Winkel  $+\alpha$  wiederholt, so wird der Winkel  $D$  stets um einen immer kleiner werdenden Zuwachs vergrössert<sup>1)</sup>, ausserdem wird das Gebiet der elastischen Nachwirkung stets verkleinert und die Geschwindigkeit, mit der sie verläuft, nimmt ab. Nach einer gewissen Anzahl von Torsionen  $+\alpha$  ändert sich der Winkel  $D$  nicht mehr, alsdann ist auch meistens der Winkel  $N$  der elastischen Nachwirkung schon sehr klein geworden. Die Accomodation ist eingetreten. Die Winkel  $D$  und  $N$  sind jederzeit durch eine bestimmte Anzahl Torsionen  $\alpha$  wieder zu erlangen. Es kommen daher einem jeden Torsionswinkel  $\alpha$  ganz bestimmte Winkel  $D$  und  $N$  zu.

Zur Beobachtung war ein Draht belastet vertical aufgehängt. Mit Fernrohr und kreisförmig gebogener Scala konnten Winkel bis  $70^\circ$  beobachtet werden. Torsionen in der Richtung  $+\alpha$  um Winkel, die kleiner als  $\alpha$  selbst sind beeinflussen die Werthe  $D$  und  $N$  nicht, solche, die grösser sind, vergrössern  $D$  und  $N$ . Eine geringe Torsion in der  $+\alpha$  entgegengesetzten Richtung verschiebt den jeweiligen Accomodationszustand und ist daher zu vermeiden. Durch eine starke Oeldämpfung habe ich eine Schwingungsbewegung des Drahtes über seine ursprüngliche Ruhelage hinaus verhindert.

3) Geringe Constanz der Accomodation. Bleibt ein accommodirter Draht mit derselben Belastung in derjenigen

1) Die Winkel  $\alpha$  und  $D$  sind von der ursprünglichen Ruhelage aus gerechnet.

Lage, in welcher er accomodirt worden, so ändern sich die Accomodationswerthe mit der Zeit kaum merklich. Jede Lagenänderung aber, sowie jede Verringerung der Belastung hebt die Accomodation ganz oder zum Theil wieder auf.

4) Durch sehr lange fortgesetzte Torsionen um den Winkel  $\alpha$  ist es mir gelungen, die elastische Nachwirkung ganz zum Verschwinden zu bringen. Alsdann ist Winkel  $N=0$  und der Draht dreht sich nach Aufhebung der Torsion sofort in seine neue Ruhelage  $D$ .

Der von F. Braun<sup>1)</sup> aufgestellte Satz: „Ein Körper, welcher gleichzeitig zwei temporäre Deformationen nach zwei voneinander unabhängigen Richtungen  $A$  und  $B$  erfährt, behält eine grössere permanente Deformation nach der Richtung  $A$ , als wenn nur die temporäre Deformation in der Richtung  $A$  allein gewirkt hätte“, ist somit für das ganze Gebiet der elastischen Nachwirkung gültig. Die Auffassung von G. Wiedemann<sup>2)</sup>, dass dieser Satz sich wohl nur auf die Accomodationsperiode beziehen könne, fällt nun mit obiger zusammen.

5) Drähte von gleichen Dimensionen und gleichem Material lassen sich bezüglich der Nachwirkung nicht auf gleiche Zustände bringen. Selbst die dauernden Deformationen zeigten an fünf aus einem einzigen Stück Neusilberdraht hergestellten Versuchsobjecte Differenzen von 5–10 Proc. Jedes Drahtstück ist daher als ein Individuum aufzufassen, welches sich auf eine ihm eigenthümliche Weise accomodirt.

6) Die Anzahl der Torsionen  $\alpha$ , welche nothwendig sind, um einen Draht zu accomodiren, ist unabhängig von seinem Durchmesser.

Durchmesser	0,27	0,31	0,4	0,43	0,52	0,6	0,7	0,8	0,9
Anzahl der Torsionen $\alpha$ }	6 u. 7	6 u. 7	9 u. 10	7 u. 8	6 u. 7	6 u. 7	7 u. 8	6 u. 7	6 u. 7

Als Zeichen der eingetretenen Accomodation wurde der erste constante Werth der dauernden Deformation an-

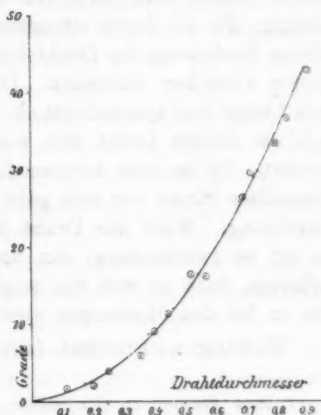
1) F. Braun, Pogg. Ann. 159. p. 382 u. f. 1876.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 509. 1879.



genommen. Zum Beispiel änderte sich der Werth  $D$  des Drahtes vom Durchmesser 0,27 nach der sechsten Torsion nicht mehr. In diesem Accomodationszustand besitzt die elastische Nachwirkung noch eine gewisse Grösse, die aber in erster Linie von dem Charakter des Drahtes abhängt, somit bei Anwendung verschiedener Drähte kein Maass für die Accomodation abgeben kann. Nach 4) ist der Accomodationswerth der Nachwirkung selbst  $= 0$ .

7) Die dauernden Deformationen eines Drahtes sind seinem Querschnitt proportional. Für einen Torsionswinkel  $\alpha = 140^\circ$  sind in der folgenden Tabelle die Beobachtungen wiedergegeben. In Spalte 2 sind für jeden Durchmesser drei Werthe der Spiegelablenkungen verzeichnet. In Columnne 3 ist der Mittelwerth der drei Beobachtungen in Grade umgerechnet angegeben.



Draht- durchmesser	Aus Schlag in cm			Mittelwerth in Graden
0,135	3,8;	3,9;	5,1	1,2
0,215	4,0;	3,9;	2,5	0,9
0,255	11,1;	11,3;	10,1	3,1
0,355	19,0;	18,0;	18,3	5,1
0,412	29,9;	28,2;	28,5	8,2
0,450	42,4;	34,0;	36,8	10,8
0,525	56,9;	56,7;	56,1	16,0
0,575	55,7;	55,6;	55,9	15,9
0,701	92,8;	91,8;	93,2	26,1
0,725	103,4;	105 ;	104,6	29,6
0,805	117,0;	116,8;	119,9	33,2
0,850	130,1;	128,9;	130,2	37,1
0,925	150,2;	150,0;	149,8	42,8

Grössere Uebereinstimmung der Einzelbeobachtungen, sowie der Werthe  $D$  liess sich trotz vieler Versuche nicht erzielen. Für einen Torsionswinkel  $\alpha = 125^\circ$  ergab sich eine Bestätigung des Gesetzes.

8) Bei Messungen mit Torsionselasticität wird man zweckmässig so verfahren. Man hänge den Neusilber- oder Nickeldraht, der, wenn möglich, von geringem Querschnitt sein soll, für die Dauer von einigen Tagen mit dem doppelten oder mehrfachen Betrag desjenigen Gewichtes, welches er bei der Messung selbst tragen soll, belastet auf. Vor der Beobachtung tordire man den Draht 2—3mal abwechselnd um einen bedeutenden Winkel nach beiden Seiten. Hierdurch macht man sich von den kleinen Störungen unabhängig, die oft durch unregelmässige Molecüllagerung, eine kleine Verletzung der Drahtoberfläche<sup>1)</sup> und aus anderen ähnlichen Ursachen entstehen. Die Grösse der Torsion hängt von Länge und Querschnitt ab. Ich habe einen 50 cm langen, 0,37 cm dicken Draht mit wahrnehmbarem Erfolg um  $45^\circ$  tordirt. Es ist aber nothwendig, dass die letzte Torsion in demselben Sinne vor sich geht, wie bei der endgültigen Beobachtung. Wird der Draht längere Zeit nicht verwendet, so ist es zweckmässig, ihn nur mit geringem Gewicht zu belasten, doch so weit wie möglich in der Lage zu erhalten, die er bei den Messungen einnimmt.

Tübingen, Physikal. Inst., Februar 1891.

1) Zum Beispiel an den Stellen, wo der Draht eingeklemmt oder gelöthet ist.

## XII. *Eine praktische Form des Latimer-Clark-Normalelementes; von W. Negbaur.*

Das Normalelement von Latimer-Clark wird in neuerer Zeit meist in folgender Form verwendet:

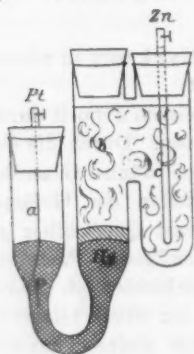
Ein 12 cm hohes Pulverglas ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel luftdicht verschlossen. Durch die eine der beiden Oeffnungen führt, durch eine dünne Glasröhre isolirt, ein Platindraht bis auf den Boden des Gefässes. Dieses ist bis zu ein Viertel der Höhe mit Quecksilber gefüllt, auf welches eine ca. 1 cm hohe dickflüssige Paste von schwefelsaurem Quecksilberoxydul aufgeschichtet ist. Durch die andere Oeffnung des Stopfens führt ein Stück Glasrohr, an welches im Inneren der Flasche eine kleine Thonzelle befestigt ist. Das äussere Gefäss und die Thonzelle werden mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt. In die Thonzelle wird ein Zinkstab gesteckt, etwa von demselben abfallende Zinktheilchen bleiben in der Thonzelle liegen.

Das Einschalten einer Thonzelle ist für die Constanz des Elementes nothwendig, indess bringt dieses wieder gewisse Nachtheile mit sich, so das Auskrystallisiren aus der concentrirten Lösung an der Zellenwand. Die damit zusammenhängenden Aenderungen der Concentration wirken auf die electromotorische Kraft des Elementes ein. Füllt man das Gefäss nicht hinreichend weit mit Quecksilber, so können bei einer Erschütterung des Elementes sich kleine Theilchen der Paste an das im Quecksilber befindliche Ende des Platindrahtes ansetzen, dadurch werden Störungen hervorgerufen, deren Ursache man nur durch vollständiges Auseinandernehmen des Elementes bemerken und entfernen kann.

Bei der im Folgenden beschriebenen Form des Normalelementes, (s. Figur), ist die Thonzelle vermieden, der Verbrauch an Quecksilber ein viel geringerer und die einzelnen Theile des Elements sind leicht zugänglich.

Die Gesamthöhe des Elementes beträgt 6 cm. In dem zweischenkligen Rohre *a*, *b* befindet sich das Quecksilber, in den kürzeren Schenkel *a* führt ohne Isolation der Platin-

draht, in den längeren Schenkel *b* wird die Paste eingeführt. Das angesetzte cylindrische Röhrchen *c* enthält den Zinkstab. Die Oeffnung zwischen den beiden Röhrchen *b* und *c*



muss möglichst gross sein. Ein Verschluss dieser Oeffnung mit Pergament hat sich als überflüssig herausgestellt. Das Auskrystallisiren der Lösung wird durch aufgegossenes Vaselineöl vermieden, oder auch durch luftdichten Abschluss der Röhren *b* und *c*. Jedes Gasbläschen an der Oberfläche des Zinkstabs ist sofort zu sehen und kann durch Klopfen entfernt werden. Der Contact zwischen Platin und Quecksilber kann jederzeit durch Hochziehen des Drahtes controlirt werden; Paste, Lösung und Zinkstab können erneuert

werden, ohne Auseinandernahme des Elements; eine Erschütterung schadet demselben nicht. Man wird gut thun, das Element durch Umkleiden mit schwarzem Papier vor Licht zu schützen, und setzt es zweckmässig in ein Paraffinklötzchen. Das Normalelement hat in der neuen Gestalt einen grösseren inneren Widerstand als in der alten Form; dies dürfte indess ohne Nachtheil sein, da diese Kette hauptsächlich zu electrostatischen Messungen dient. Die neue Form hat sich bei einer grösseren Untersuchung gut bewährt.

Ueber die Grösse der Potentialdifferenz der Latimer-Clark-Kette liegen wie bekannt viele, zum Theil ziemlich verschiedene, Angaben vor. Nach einigen Versuchen scheint die Gestalt des Elements nicht ganz ohne Einfluss zu sein. Zieht man z. B. den Zinkstab in *c* in die Höhe oder führt ihn direct in das für das Thermometer bestimmte Rohr *b* ein, sodass der grössere Theil des electrischen Stromes durch die Spitze austritt, so wird durch grössere Differenzen der Einzelwerthe, der Mittelwerth der Potentialdifferenz ein anderer.

Auch aus diesem Grunde ist es wünschenswerth eine einheitliche Form des Normalelements in den Laboratorien zu verwenden.

Erlangen, Physikal. Inst., Juli 1891.

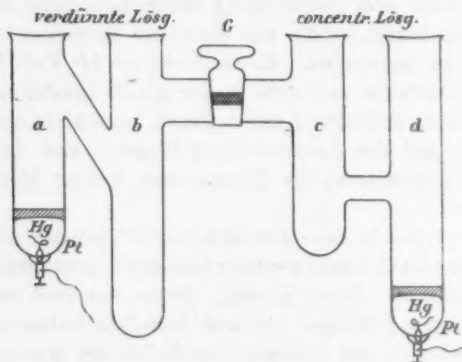
### XIII. *Normalelemente für kleine Potentialdifferenzen; von W. Negbaur.*

Sollen kleine Potentialdifferenzen genau gemessen werden, so zieht man zweckmässig electromotorische Kräfte zum Vergleich heran, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die zu messenden. Elemente unter 1,0 Volt Spannung, welche constante und stets wieder gleich herstellbare Potentiale liefern, sind soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben. Man ist auf das Latimer-Clark-Element und das Daniell-element angewiesen, die Thermosäule kommt hier kaum in Betracht.

Ich werde in einer demnächst erscheinenden Arbeit Versuche über die Constanz gewisser Calomel-Concentrationsketten veröffentlichen. Diese Ketten, welche aus zwei verschieden concentrirten Lösungen ein und desselben Salzes oder einer Säure zwischen mit Calomel depolarisirtem Quecksilber bestehen, haben den grossen Vorzug, dass die Substanzen, aus denen sie sich zusammensetzen, vollkommen rein dargestellt werden können. Man kann durch Veränderung des Concentrationsverhältnisses jede beliebige Potentialdifferenz, die auch voraus berechnet werden kann, erzeugen. Die Ketten erweisen sich somit im Princip als sehr geeignet zu Normalelementen. Ich habe in Hinsicht auf diesen Zweck die Constanz der electromotorischen Kraft mit gutem Erfolg nochmals einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und dem Glasapparat die im Folgenden beschriebene Gestalt (s. Fig.) gegeben.

Der gut eingeschliffene Glashahn *G* sperrt die zwei verschieden concentrirten Lösungen voneinander ab. In die

Bohrung des Glashahnes ist ein Pfropfen aus Pergamentpapier gestopft. Die in der Zeichnung vom Glashahn aus rechte Seite des Gefäßes dient zur Aufnahme der concentrirteren Lösung. Die Gläsern *a* und *d* enthalten das Quecksilber mit darüber geschichtetem Calomel. Die Zuleitung geschieht passend durch die an Messingkappen angelötheten und mit Klemmschrauben versehenen, in das Glas eingeschmolzenen Platindrähte (Pt, Pt). Da es nur darauf ankommt, die anfänglichen Concentrationen an den Electroden zu erhalten, sind für den Fall des Ueberflutens der einen oder anderen Lösung die Gläsern *b* und *c* eingeschaltet, in diese führt man auch zweckmässig das Thermometer ein.



Das Ansetzen des Elementes geschieht in folgender Weise. Zuerst trinkt man in zwei Uhrgläsern den Calomel mit den Lösungen, mit denen es im Element direct in Berührung ist, bis aus dem Brei keine Bläschen mehr aufsteigen. Alsdann giesst man vollkommen reines Quecksilber in *a* und *d*, sodass die Platinzuleitung überdeckt ist, füllt die Lösungen von den betreffenden Concentrationen bis zur halben Höhe der Gläsern *a* und *d*, und führt nun mit einem Glaslöffel die Paste in die Lösungen ein; sie löst sich dann von selbst vom Löffel ab und breitet sich gleichmässig auf dem Quecksilber aus. Den Glashahn, dessen Pfropfen im Voraus mit der concentrirteren Lösung getränkt wird, wischt man ab,

fettet ihn ein und sperrt die beiden Hälften des Glasgefässes durch ihn ab. Alsdann füllt man die Lösungen durch Eingiessen in *b* und *c* bis auf gleiche Höhe auf, und stöpselt die Gläschen *a b c d* luftdicht zu. Man öffnet nun für einige Minuten den Hahn, um die Bildung einer Uebergangsschicht zu ermöglichen, schliesst wieder, alsdann ist das Element zum Gebrauch fertig.

Salzsäure, Chlornatrium und Chlorlithium eignen sich zur Erzeugung der Konzentrationsströme und von diesen Salzsäure am meisten. Die Potentialdifferenz eines Konzentrationsstromes hängt ab von der Grösse der Differenz der Geschwindigkeiten der beiden betheiligten Ionen. Da das H-Ion sich bedeutend schneller bewegt als alle übrigen, können wir mit der Salzsäurekette schon relativ grosse Potentiale bei geringem Konzentrationsunterschied erzeugen. Die Säurekette gibt z. B. bei dem Konzentrationsverhältniss 1:10 ca. 1,0 Volt Spannung, während die NaCl-Kette unter denselben Bedingungen nur ca. 0,04 Volt ergibt. Um die Spannung 0,1 Volt zu erzeugen, können wir Lösungen, die 4,0 HCl gegen 0,99 HCl oder 2,5 NaCl gegen 0,1 NaCl im Liter enthalten, verwenden, also die Konzentrationsverhältnisse 4 und 25. Ein geringer Konzentrationsunterschied ist aber für die Constanz des Elementes von Vortheil, da die Diffusion mit dem Konzentrationsunterschied wächst, denselben aber auszugleichen strebt und damit das Element unbrauchbar macht. Theoretisch kommt somit den Elementen mit niederer Spannung eine grössere Constanz zu; die Diffusion geht aber so langsam vor sich, dass die Potentialdifferenz 1,0 Volt z. B. diejenige der Salzsäurekette noch zu Vergleichsmessungen geeignet ist.

Die Untersuchung der Elemente geschah nach einer galvanischen Compensationsmethode.

Dabei ergab sich folgendes:

1) Die Potentialdifferenz erwies sich innerhalb der acht Tage der Untersuchung als völlig constant.

2) Auch bei Versuchsanordnungen, bei denen die Diffusion nicht auf die kurze Zeit, während welcher das Element benutzt wird, beschränkt ist, also z. B. wenn statt des oben beschriebenen Glasgefässes die von Nernst angewandten Gläs-



chen gebraucht wurden, war die electromotorische Kraft zwei bis drei Tage constant.

3) Ein kurz andauernder Schluss des Concentrationselementes beeinflusst die Potentialdifferenz nicht.

Ich denke demnächst eine Tabelle zu publiciren, welche die zwei geeignetsten Concentrationen für 0,1, 0,2 ... bis 1,0 Volt mit den specifischen Gewichten der Lösungen und den Temperaturcoëfficienten enthalten wird.

Erlangen, Physikalisches Institut, Juli 1891.

XIV. *Ueber absolute Vorlesungselectrometer;  
von Ferdinand Braun.*

Gelegentlich einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> hatte ich einfache, direct in Volts geaichte, Electrometer beschrieben. Sie haben sich mir in der Zwischenzeit, sowohl für angenäherte wissenschaftliche Messungen, als namentlich für Vorlesungszwecke so brauchbar erwiesen, dass ich nochmals kurz auf dieselben zurückkommen möchte. Für den Vortrag haben sie den Vortheil: 1. dass sie nicht so difficil behandelt werden müssen, wie die Goldblattelektroskope, während ihre Empfindlichkeit (bis etwa zur Hälfte eines Electroskopes mit gleich langem Goldblatt gehend) vollständig ausreicht; 2. dass die Potentiale direct in Volts abgelesen werden, wodurch für die Hörer die Erscheinungen der sog. Reibungselectricität denen des Galvanismus nachdrücklicher gleichgestellt werden; 3. dass die Ablenkungen auch von einem grossen Zuhörerkreis direct gesehen werden. Dafür empfiehlt sich besonders die nebenstehend abgebildete Form. (Fig. 1. Vergl. auch die früher angegebene Form.)

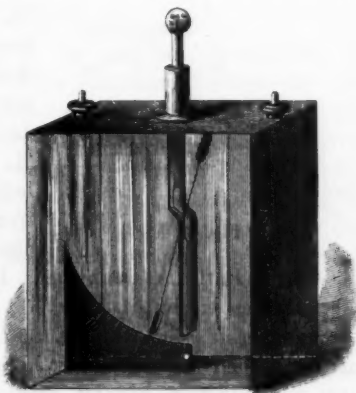


Fig. 1.

Die Vorder- und Hinterwand besteht je aus einer Metall- und einer Glasplatte. Die Metallplatten tragen nur schmale Ausschnitte, um die Scala abzulesen. Die Angaben der Instrumente beziehen sich auf den Fall, dass das Gehäuse möglichst metallisch geschlossen ist. Für Vorlesungszwecke wer-

<sup>1)</sup> Braun, Wied. Ann. 31. p. 856. 1887.

den die Metallplatten herausgezogen; dadurch kommt natürlich in die Angaben des Instruments ein gewisser, aber nicht allzu erheblicher Fehler hinein.

Die Aichungsmethode hatte ich früher nicht erwähnt; ich will sie hier noch kurz besprechen. Eine Batterie kleiner Latimer-Clark-Elemente der früher beschriebenen Form <sup>1)</sup> von ca. 160 Elementen ist gruppenweise mit einem Normalelement verglichen. Die Pole *A* und *B* der isolirt aufgestellten Batterie werden zu einem Thomson'schen Spiegel-electrometer, das man entsprechend unempfindlich gemacht hat, in geeigneter Schaltung geführt und die Ablenkung desselben notirt. Es sei *A* der positive Pol der Kette. Man ladet nun die Leydener Batterie (16 grosse Flaschen) (Fig. 2.), deren beide Belegungen zum Electrometer geführt sind (*a* mit

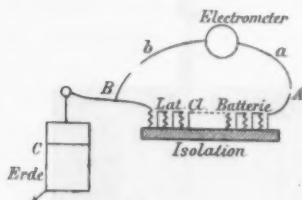


Fig. 2.

*B*), *b* mit *C* verbunden), mit positiver Electricität, bis der Ausschlag gleich dem früheren geworden ist; verlegt man nun das Drahtende *a* wieder nach *A*, während *b* zur Erde geleitet bleibt, so gibt das Electrometer einen Ausschlag, welcher dem doppelten Potential

der Clark-Batterie entspricht. In dieser Weise wird das Electrometer bis zu ca. 1200 Volt graduirt. Bei der grossen Directions-kraft der Bifilaraufhängung zeigte das Instrument sehr constante Angaben, obschon Ablenkungen bis zu 1000 Scalentheilen benutzt wurden. So grosse Ausschläge aber sind nöthig, wenn die Messungen hinreichend genau sein sollen, weil die Ablenkungen ungefähr dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional werden. Von ca. 1200 Volt an wird mit einer electrischen Wage oder einem ähnlichen Instrumente weiter geaicht. Potentiale, welche wesentlich unter dieser Grenze liegen, fand ich nicht hinreichend sicher mit derselben bestimmbar, weil ihr Gleichgewichtszustand nach der entscheidenden Richtung hin (Abreissen) labil ist.

1) Vgl. Braun, l. c. p. 870.

Eine Controlmethode gibt die folgende einfache Anordnung (Fig. 3). Eine Leydener Flasche sei mit mehreren Electrometern verbunden; links befindet sich eines, rechts mehrere, hinter einander geschaltet. Das Potential fällt von *A* über *B* nach *C*, um eine durch *B* angegebene Grösse; auf dem Wege über  $b_1, b_2, b_3$  um die gleiche. Bezeichnet man die Potentialdifferenz je zwischen Innen- und Aussentheil eines Electrometers durch die Buchstaben *B* und *b*, so muss daher

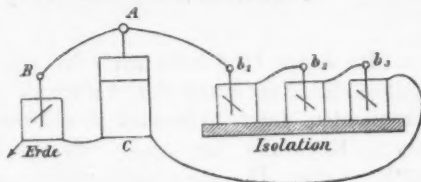


Fig. 3.

$$B = b_1 + b_2 + b_3$$

sein. Wären alle *B* und *b* vom gleichen Vorzeichen, so hätte man damit eine einfache Methode, Instrumente für höhere Potentiale mittels mehrerer auf kleine Potentiale geachteter zu graduiren. Dies wird der Fall sein, wenn vorher alles unelectrisch ist und man dann die Flasche ladet. Es wird aber dann  $b_1$  verhältnissmässig gross,  $b_2$  kleiner und  $b_3$  noch kleiner sein, so dass man praktisch nicht viel gewinnt. Führt man aber den Electrometern  $b_2$  und  $b_3$  noch Electricität von aussen zu (stellt z. B. vorübergehende Verbindungen her oder macht dieselben beweglich), so kann man die Ausschläge in der verschiedensten Weise auf die Instrumente vertheilen. Da es nach Wegnahme der Verbindungen leicht ist, das Vorzeichen von *b* zu bestimmen, so wird dadurch das Verfahren in weitem Umfange anwendbar.

Die Instrumente werden vom hiesigen Universitätsmechaniker Hrn. Albrecht in drei Aichungen geliefert; ungefähr 0 bis 1500, 0 bis 4000 und 0 bis 10 000 Volt.

Tübingen, October 1891.

XV. Ueber die Beziehungen zwischen  
Compressibilität und Brechungsexponenten von  
Flüssigkeiten; von G. Quincke.

Im Jahre 1883 habe ich <sup>1)</sup> für eine Reihe von Flüssigkeiten die Aenderung des Volumens und des Brechungsexponenten durch hydrostatischen Druck bestimmt, da ich deren Kenntniss für meine electrischen Untersuchungen nöthig hatte. Die Messungen wurden mit verhältnissmässig einfachen Apparaten durchgeführt, der Druck mit einer Luftpumpe geändert und dabei das, für mich unerwartete, Resultat gefunden, dass die sogenannte spezifische Brechung  $\frac{n-1}{\sigma}$  eine Constante ist, wenn  $n$  den Brechungsexponenten und  $\sigma$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnen.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren Glycerin, fette Oele, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Steinöl, Alkohol, Aether und Benzol. Zum Theil waren die Resultate unsicher wegen der Compressionswärme der Flüssigkeit. Bei Benzol beobachtete ich eine länger dauernde Aenderung des Brechungsexponenten, deren Ursache unentschieden blieb.

Hr. Röntgen <sup>2)</sup> hat sich nun veranlasst gesehen, mit im Wesentlichen denselben Methoden diese Messungen zu

1) G. Quincke, Ueber die Aenderungen des Volumens und des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck. Wied. Ann. 19. p. 401—435. 1883.

2) W. C. Röntgen und J. Schneider, Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Wied. Ann. 29. p. 165 bis 213. 1886. W. C. Röntgen und J. Schneider, Ueber die Compressibilität des Wassers. Wied. Ann. 33. p. 644—660. 1888. L. Zehnder, Ueber den Einfluss des Drucks auf den Brechungsexponenten des Wassers für Natriumlicht. Wied. Ann. 34. p. 91—121. 1888. W. C. Röntgen, Ueber die Compressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkoholen. Wied. Ann. 44. p. 1—23. 1891. W. C. Röntgen und L. Zehnder, Ueber den Einfluss des Drucks auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkoholen. Wied. Ann. 44. p. 24—51. 1891.

wiederholen und in den von ihm geleiteten Instituten wiederholen zu lassen. In seiner letzten Mittheilung ist er dabei zu dem Schlusse gekommen (l. c. p. 23), dass „meine Resultate (der Compressibilität) fast alle mit sehr grossen Fehlern behaftet sind, und einige derselben um nicht weniger als 45 Proc. ihres Betrages von den von ihm gefundenen abweichen.“

Hr. Röntgen schliesst aus seinen Versuchen, dass die Formel  $\frac{(n-1)}{\sigma} = \text{const.}$ , die durch Druck erzeugte Aenderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten nicht mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt (l. c. p. 50).

Indem ich auf die weitere Polemik des Hrn. Röntgen nicht näher eingehe, habe ich Folgendes zu bemerken.

Die Messungen der Compressibilität sind durch die freiwillige Volumenänderung der benutzten Glasgefässe unsicher. Bei meinen Versuchen folgten die Druckänderungen möglichst schnell auf einander, und Volumenänderung oder Verschiebung der Interferenzstreifen wurden abgelesen, sobald sie constant erschienen, um den Einfluss zufälliger Temperaturschwankungen oder Störungen zu eliminiren. Volumenänderung und Streifenverschiebung wurden für dieselbe Flüssigkeit für ähnliche Druckänderungen unter möglichst ähnlichen Bedingungen gemessen.

Herr Röntgen dagegen hat, um rasche Deformationen und den Einfluss der Compressionswärme zu vermeiden, die Volumenänderung 15 Minuten nach der sehr behutsam vorgenommenen Druckänderung bestimmt (l. c. p. 176. 1886); die Lage der Interferenzstreifen kürzere Zeit nach der Druckänderung (8 Minuten? l. c. p. 31). Die Druckänderung betrug im ersten Falle, für die Volumenänderung, 8 Atmosphären; im zweiten Falle, für die Streifenverschiebung, rund 0,2 bis 0,4 Atmosphären. Die Flüssigkeit war also in beiden Fällen nicht unter ähnlichen Bedingungen comprimirt und erscheint es mir nicht ohne Weiteres zulässig, beide Zustände mit einander zu vergleichen.

Hrn. Röntgen „scheint eine Zusammenstellung seiner Resultate mit denen anderer Beobachter nicht nöthig zu sein“ (l. c. p. 23).

Im Folgenden gebe ich die Volumenänderung durch hydrostatischen Druck von 1 Atmosphäre für die fünf von Hrn. Röntgen und mir untersuchten Flüssigkeiten, wie sie von verschiedenen Beobachtern bei der in Klammern beigesetzten Temperatur gefunden wurde und die Volumenänderung, wie sie aus der von mir und Hrn. Röntgen beobachteten Verschiebung der Interferenzstreifen unter der Annahme  $\frac{\alpha-1}{\sigma} = \text{const.}$  berechnet wurde.

Beobachter	Wasser	Schwefel-Kohlenstoff	Alkohol	Aether	Benzol
Volumenänderung für 1 Atmosphäre beobachtet $\mu \cdot 10^6$ .					
Quincke . . . . .	46,14 (20°)	62,62 (20°)	101,4 (20°)	142,6 (20°)	66,7 (20°)
Röntgen . . . . .	46,2 (16°)	89,5 (18°)	111,4 (19,°3)	163,8 (8,°1)	91,7 (17,°9)
Colladon u. Sturm <sup>1)</sup>	49,5 (10°)		96,2 (11,°6)	150 (11,°4)	
Grassi <sup>2)</sup>	46,1 (18°)		90,4 (13,°1)	140 (14°)	
Amaury u. Descamps <sup>3)</sup>	45,7 (15°)	63,5 (14°)	91,1 (15°)	128 (14°)	
Cailletet <sup>4)</sup>	45,1 (8°)	98,0 (8°)	87,6 (9°)	144 (10°)	
Amagat <sup>5)</sup>		87,2 (15,°6)	101 (14°)	190 (25,°4)	
Pagliani u. Palazzo <sup>6)</sup>			104 (18,°1)		87,1 (15,°4)
G. de Metz <sup>7)</sup>	47,7 (12,°6)				74,7 (14,°8)
Volumenänderung für 1 Atmosphäre unter Annahme der Constanz der specifischen Brechung berechnet $\mu_a \cdot 10^6$ .					
Quincke . . . . .	46,04 (20,°4)	64,88 (15°)	100,2 (20,°2)	144,83 (16°)	64—81 (16°)
Röntgen . . . . .	45,7 (17,°9)	103,3 (18°)	116,5 (19,°3)	171,4 (8,°1)	99,4 (17,°9)
Mascart <sup>8)</sup>	45,3 (15°)				

Eine Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass Hrn. Röntgen's Resultate nicht bloss von den meinigen, sondern auch von denen anderer Beobachter verschieden sind, ja dass ein Theil der letzteren meinen Zahlen näher steht, als den von Hrn. Röntgen gefundenen.

Auffallend ist bei den Versuchen über Compressibilität der geringe Unterschied der Angaben für Wasser und der grosse Unterschied bei Aether und Benzol, bei welchen ich

1) Colladon und Sturm, Ann. d. chim. (2) 36. p. 144. 1827.

2) Grassi, Ann. d. chim. (3) 31. p. 477. 1851.

3) Amaury und Descamps, C. R. 68. p. 1564. 1869.

4) Cailletet, C. R. 75. p. 78. 1872.

5) Amagat, Ann. d. chim. (5) 11. p. 535. 1877.

6) Pagliani und Palazzo, Beibl. 9. p. 150. 1885.

7) G. de Metz, Journ. d. phys. (2) 10. p. 429. 1891.

8) Mascart, C. R. 78. p. 803. 1874.



auch ein von anderen Flüssigkeiten abweichendes Verhalten in der Verschiebung der Interferenzstreifen gefunden habe.

Ich bezweifle nicht, dass man mit einem grösseren Aufwand von Zeit und Mitteln, als mir zu Gebote standen, besonders in Räumen von constanter Temperatur mit festen Fundamenten, eine grössere Genauigkeit erreichen kann, als ich sie bei meinen Versuchen erreicht habe. Ich glaube aber, dass meine Versuche trotzdem Zutrauen verdienen und für die Constanz der specifischen Brechung einer durch hydrostatischen Druck comprimierten Flüssigkeit sprechen.

Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob in der verschiedenen Geschwindigkeit der Compression oder in anderen Ursachen die Verschiedenheit der Resultate ihren Grund hat, die ich, Hr. Röntgen und andere Beobachter gefunden haben.

Heidelberg, den 8. October 1891.

Benzol

(20°)  
(17,°9)(15,°4)  
(14,°8)

fischen

81(16°)  
(17,°9)

XVI. *Ueber den Radius der Wirkungssphäre der  
Molecularkräfte; von A. W. Reinold und  
A. W. Rücker.*

---

In einer interessanten Abhandlung, die Hr. Drude im Maihefte der Annalen unter dem Titel: „Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte“ (No. 5, 1891. p. 158) veröffentlicht hat, nimmt der Verfasser Bezug auf eine von uns publicirte Mittheilung über denselben Gegenstand. Da jedoch die von ihm angezogene Publication nur die *erste* bildet in einer Reihe von uns veröffentlichter Untersuchungen, die denselben Gegenstand betreffen, wie Drude's Arbeit, auf die er jedoch nicht hingewiesen hat, möge es uns gestattet sein in möglichster Kürze unsere Schlussfolgerungen darzulegen.

Nach den Angaben unserer ersten Abhandlung, auf die sich Hr. Drude bezieht, maassen wir den electrischen Widerstand von Seifenlamellen, die dünn genug waren, um die schwarze Farbe in der ersten Reihe der Newton'schen Farben zu zeigen und berechneten die Dicke der Lamellen unter der Annahme, dass der *specifische Widerstand derselben der gleiche sei, wie derjenige der massiven Flüssigkeitsmasse*. Wir fanden den Werth derselben unabhängig von der Ausdehnung der schwarzen Parthien der Lamelle und von der Dicke der damit in Berührung stehenden farbigen Parthien der Lamelle und zwar gleich  $12 \cdot 10^{-6}$  mm.<sup>1)</sup>

Diese Mittheilung trug den Charakter einer vorläufigen, wie ausdrücklich hervorgehoben wurde.

Wir schritten hierauf zur Untersuchung des Einflusses, welchen geringe Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Beschaffenheit von Seifenlamellen ausüben, die mittelst der Plateau'schen Seifen-Glycerinlösung hergestellt waren, und wir bewiesen, dass jedenfalls bis zu einer Dicke von  $374 \cdot 10^{-6}$  mm abwärts der specifische Wider-

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. 1877. p. 334.

stand einer Seifenlamelle gleich sei dem Widerstande der massiven Flüssigkeitsmasse.<sup>1)</sup>

Nachdem so die günstigsten Bedingungen für die Erhaltung der Lamellen unter constanten Verhältnissen festgelegt waren, wiederholten wir die electricischen Messungen an den schwarzen Parthien der Lamelle, diesmal jedoch unter Benutzung des Electrometers an Stelle des Galvanometers, sodass wir also Potentialdifferenzen statt Stromdifferenzen maassen.<sup>2)</sup> Die Resultate ergaben eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den zuvor erhaltenen.

Wir wandten auch die optische Methode an. Zwei Röhren, die 50 oder 60 ebene Lamellen enthielten, wurden parallel zu einander aufgestellt und Lichtstrahlen hindurchgeschickt, welche Interferenzerscheinungen an dicken Platten hervorriefen. Die Lamellen wurden, ohne dass der Apparat gestört wurde, zum Platzen gebracht mittelst Nähnadeln, die sich innerhalb der Röhren befanden und durch einen ausserhalb befindlichen Magneten in Bewegung gesetzt wurden. Zuerst wurden die Lamellen in dem ersten Rohre und dann in dem zweiten zerrissen und die Bewegung der Interferenzbanden mittelst eines Jamin'schen Compensators gemessen. Aus diesen Daten konnte die Dicke der Lamellen abgeleitet werden.

Beistehende Tabelle giebt unsere Resultate wieder:

Flüssigkeiten	Methode	Anzahl der Versuche	Mittlere Dicke in Einheiten von 10 <sup>-6</sup> mm	Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Electriche	5	11,9	± 0,2
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Optische	7	10,7	± 0,6
Seifen-Lösung	Electriche	13	11,7	± 1,4
ohne Glycerin ]	Optische	9	12,1	± 0,8

Hieraus geht hervor, dass wir uns wohl der Einwände bewusst waren, die man gegen die electricische Methode, die Dicke der schwarzen Parthien von Seifenlamellen zu messen, erheben könnte und welche auch Hr. Drude anführt<sup>3)</sup>, und

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1881. p. 447.

2) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1883. p. 645.

3) Drude, l. c. p. 169.

dass wir denselben schon vor acht Jahren begegneten, indem wir bewiesen, dass für die bemerkte Flüssigkeit die optische und electriche Methode zu übereinstimmenden Werthen führten.

Im Jahre 1886 veröffentlichten wir in den Philos. Transact. 177 Part. II 1886 p. 627 eine Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Beziehung zwischen der Dicke und der Oberflächenspannung von Flüssigkeitslamellen.“ Nachdem wir in erschöpfender Weise theoretisch die relative Empfindlichkeit unserer eigenen Methode und derjenigen Lütge's und Mensbrughe's discutirt hatten, schlossen wir wie folgt (p. 678): „Wenn die schwarze Parthie einer Seifenlamelle in normaler Weise gebildet wird, indem sie sich langsam über die Oberfläche ausbreitet, kann keine von der Dicke der Lamelle abhängige Veränderung in der Oberflächenspannung nachgewiesen werden durch directen Vergleich der Tensionen von dicken und dünnen Lamellen und zwar gilt dies für die ganze Reihe von Werthen die zwischen 1350 und 12 Millionstel eines Millimeters liegen.“

Wir fügen hinzu: „Unsere Beobachtungen berechtigen uns zu der Behauptung, dass diese Schlussfolgerung sich stütze auf eine experimentelle Methode, bei welcher der Unterschied von einem halben Procente in dem Werthe für die Tension hätte entdeckt werden müssen, wenn ein solcher existirt hätte.“

Es ist dies dasselbe Resultat, mit derselben Grenze der Genauigkeit, welches Hr. Drude erreicht hat.<sup>1)</sup>

Soweit freut es uns, Hrn. Drude's Resultate in genauer Uebereinstimmung zu finden mit den unsrigen, die wir vor ihm vermittelst anderer Methoden erlangt hatten.

Wir gelangen nun zu zwei Punkten, über die zwischen uns eine Meinungsverschiedenheit obwaltet.

Der Werth für die Dicke des schwarzen Theiles der Lamelle wird von Hrn. Drude zu  $17 \cdot 10^{-6}$  angegeben, während wir  $12 \cdot 10^{-6}$  finden. Hierzu wollen wir nur bemerken, dass wir eine fernere Mittheilung, reif für die Publikation, beinahe fertig gestellt haben, in welcher, wie

1) Drude, l. c. p. 163.

wir glauben, eine ausreichende Erklärung für diese Differenz gegeben werden wird.

Ernster zu nehmen ist Drude's Ansicht, dass die Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle gleich sei dem doppelten Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte. Wir glauben, dass ein erdrückender Beweis dafür vorliegt, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte bedeutend grösser ist als die Dicke der schwarzen Parthie einer Lamelle.

Nur unter Zugrundelegung dieser Ansicht kann die Thatsache eine Erklärung finden, dass, während eine dicke Lamelle allmählich von Punkt zu Punkt ihre Dicke verändert, an dem Rande der schwarzen Parthie der Lamelle stets eine plötzliche Discontinuität statt hat.

Dieser Gegenstand ist von dem einen von uns ausführlich in einem vor der Chemical Society zu London gehaltenen Vortrage erörtert worden.<sup>1)</sup>

Wir haben nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass beim Hindurchleiten eines electrischen Stromes durch eine cylindrische Seifenlamelle, deren oberer Theil schwarz ist, der Strom Substanz mit sich fortzutragen scheint. Die Discontinuität am Rande der schwarzen Parthie verschwindet, und die Farben gehen unter allmähligem Hindurchgange durch Grau in Schwarz über. Sobald jedoch der Stromschluss unterbrochen wird, stellt sich der frühere Zustand wieder ein, das Grau verschwindet und das Schwarz wird wieder von einem scharf umgrenzten Rande umgeben. Diese Veränderung greift Platz innerhalb 10—16 Secunden. Somit haben wir eine Abstufung von unbeständigen Dickenwerthen, die nicht bestehen könnten, wenn die Lamelle der Wirkung ihrer eigenen Molecularkräfte überlassen wäre. Sowohl Sir William Thomson als wir selbst gelangten, unabhängig von einander, zu der Schlussfolgerung, dass diese Reihe unbeständiger Dickenwerthe dadurch hervorgerufen würde, dass, während die La-

1) Rücker, „On the Range of Molecular Forces.“ Transactions Chem. Soc. Vol. LIII. März 1888. pp. 222—262.

2) Reinold u. Rücker, Phil. Mag. Vol. 19. p. 94. 1885.

melle dünner wird, die Oberflächenspannung erst abnimmt und dann wieder wächst.<sup>1)</sup>

Was nun die Ursachen einer solchen abwechselnden Ab- und Zunahme der Oberflächenspannung anlangt, so können wir uns immer nur noch zurückhaltend äussern. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass Maxwell<sup>2)</sup> auseinander-gesetzt hat, dass solch' eine Wirkung eintreten würde, wenn die zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte je nach den verschiedenen Entfernungen ersterer von einander bald anziehende bald abstossende sind.

Die Möglichkeit Variationen in dem Gesetze der Molecularkräfte zu entdecken, ist ebenfalls kürzlich vom Lord Rayleigh betont worden, welcher die Aufmerksamkeit seiner Leser auf die Beziehungen zwischen diesem Gegenstande und der schwarzen Parthie von Seifenlamellen richtet, wie sie von den Professoren Reinold und Rücker erforscht wurden.<sup>3)</sup>

Doch welcher Ansicht man sich auch hinneigen möge über die wahrscheinlichste Ursache der Erscheinung, darüber kann kein Zweifel herrschen, dass die Dicke der schwarzen Parthie einer Seifenlamelle die untere Grenze einer Reihe von unbeständigen Dickenwerthen bildet. Die obere Grenze zu bestimmen ist schwieriger, da die Farbe, von welcher die schwarze Partie der Lamelle umrahmt wird, veränderlich ist, und wahrscheinlich zum grossen Theile durch Zufall bestimmt wird. So viel kann man jedoch mit Gewissheit sagen, dass, wenn die Lamelle in normaler Weise dünner wird, die Discontinuität in der Dicke nie innerhalb der grauen Region eintritt. Die der schwarzen Partie zunächst liegende Farbe kann in die zweite oder in höhere Regionen steigen; sie kann nie unter ein volles Weiss der ersten Reihe sinken. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Abnahme der Oberflächenspannung bei einer Dicke beginnt,

1) Reinold u. Rücker, Philos. Trans. Vol. 177. Part. II. 1886. p. 680—682 und Nachschrift Proceedings of the Royal Institution 1886. — Sir W. Thomson's Vorlesung: „On Capillarity.“

2) Maxwell, Artikel: „Capillary Action“. Encyclopoedia Britannica. 9. Ausgabe.

3) Rayleigh, Phil. Mag. XXX. 1890. p. 475.

die geringer ist als diejenige, welche der Mitte des Weiss entspricht und grösser als diejenige, welche correspondirt mit dem Anfange des Schwarz oder schwach Blau, welches es umgibt. Nach Newton betragen diese Werthe für die Dicke  $96 \cdot 10^{-6}$  mm resp.  $45 \cdot 10^{-6}$  mm; und es kann nur geringem Zweifel unterliegen, dass zwischen diesen beiden Werthen die Oberflächenspannung einer Lamelle abzunehmen beginnt.

Die gewöhnliche Ansicht würde demnach sein, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte kleiner ist als 48 und grösser als 23 Millionstel eines Millimeters.

Diese Schlussfolgerung unterliegt einem Zweifel. Maxwell<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass, wenn wir die Dichtigkeitsänderung an der Oberfläche vernachlässigen, die Oberflächenspannung unverändert bleiben wird, da eine Lamelle dünner wird, bis die Dicke dem Radius der Wirkungssphäre gleich wird. Gemäss dieser Theorie ist der grösstmögliche Werth für den Radius der Wirkungssphäre  $96 \cdot 10^{-6}$  mm, während nach der gemeiniglich angenommenen Ansicht der kleinste mögliche Werth  $23 \cdot 10^{-6}$  mm ist; und zwischen diesen Grenzen liegt der wahre Werth.

Es ist eine höchst befriedigende Thatsache, dass die von Beobachtungen an Seifenlamellen hergeleiteten Werthe in genauer Uebereinstimmung stehen mit den von Quincke experimentell gefundenen<sup>2)</sup>, welche zwischen  $80 \cdot 10^{-6}$  und  $43 \cdot 10^{-6}$  mm liegen.

Diese sehr kurze Darlegung unserer eigenen Untersuchungen mag vielleicht dazu dienen, die Aufmerksamkeit auf eine Ansicht zu richten, welche den oberen Werth für den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte, wie ihn Quincke erhalten hat, in Einklang bringt mit den kleinen Werthen für die Dicke der schwarzen Partie der Seifenlamellen, welche Drude und wir selbst erhalten haben.

1) Maxwell, Artikel: „Capillary Action“. Encyclopaedia Britannica. Editio IX.

2) Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.



XVII. *Bemerkung zum elementaren Beweise des Green'schen Satzes; von P. Molenbroek.*

In diesen Annalen<sup>1)</sup> wurde von mir gezeigt, wie der Green'sche Satz, oder vielmehr eine specielle Form desselben, auch ohne die Zuhülfenahme der Differentialrechnung hergeleitet werden kann. Ich erlaube mir jetzt noch zu bemerken, dass auch die allgemeine Form jenes Satzes welche man gewöhnlich durch die Gleichung:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \left( \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) d\tau = - \int V \frac{\partial U}{\partial n} dS \\ - \int V \Delta U d\tau \end{array} \right.$$

ausgesprochen findet, mit geringer Abänderung des l. c. geführten Beweises erhalten werden kann.

Zu diesem Zwecke seien zwei getrennte Systeme mit den Raumdichten  $\rho$  und  $\rho'$  bezw. in Betracht gezogen. Die Potentiale, in einem Punkte von den beiden Systemen herührend, seien  $U$  und  $V$ , die Kräfte  $K$  und  $K'$  bezw. Die letzteren Grössen mögen einen Winkel  $(KK')$  einschliessen. Wenn man die dem Potential  $U$  zugehörigen Kraftlinien gezogen denkt und auf einer derselben zwei einander benachbarte Punkte  $P, Q$  wählt, so gilt die Gleichung:

$$(2) \quad V_Q - V_P = - K_P \cdot PQ \cos(K_P K'_P),$$

wo die Indices mit derselben Bedeutung wie in dem citirten Beweise angewandt sind.

Denkt man den von der in Betracht gezogenen Oberfläche eingeschlossenen Raum durch die zum Potential  $U$  gehörigen Kraftlinien in Theile zerlegt, nennt wieder  $\omega$  den senkrechten Schnitt,  $d\tau$  das Volumenelement einer solchen Röhre, so erhält man, indem die Gleichung (2) mit  $K_P \omega_P$  multiplicirt wird:

$$- K_P K'_P \cos(K_P K'_P) d\tau_P = (V_Q - V_P) K_P \omega_P,$$

1) P. Molenbroek, Wied. Ann. 40. p. 157. 1890.

eine Relation, welche in jedem Punktepaare einer Kraftlinie stattfindet.

Das Gleichungssystem (1) des citirten Beweises geht nun über in das nachstehende:

$$\begin{aligned} -K_i K'_i \cos(K_i K'_i) dr_i &= (V_A - V_i) K_i \omega_i \\ -K_A K'_A \cos(K_A K'_A) dr_A &= (V_B - V_A) K_A \omega_A \\ -K_B K'_B \cos(K_B K'_B) dr_B &= (V_C - V_B) K_B \omega_B \\ &\dots \dots \dots \\ -K_Z K'_Z \cos(K_Z K'_Z) dr_Z &= (V_U - V_Z) K_Z \omega_Z. \end{aligned}$$

Das Weitere erfolgt genau wie bei dem früheren Beweise.

Schliesslich gelangt man sodann zur nachstehenden Gleichung:

$$\Sigma K K' \cos(K K') d\tau = -S. V K_a dO + 4\pi \Sigma V \varrho d\tau$$

in Uebereinstimmung mit (1).

Amersfort, den 2. August 1891.

XVIII. *Eine einfache Polbestimmung der  
Influenzmaschine; von G. Leonhardt.*

Zu den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Pole einer Influenzmaschine gestatte ich mir eine neue hinzuzufügen, welche ausserdem den Vorzug besitzt, dass sie auch in den Fällen anwendbar ist, in denen die Methode des Hrn. Mund<sup>1)</sup> den Beobachter im Stich lässt. Es fehlt nämlich, wie Hr. Mund angibt, zwischen Spitzen die positive Leuchtstrecke ebenso wie bei nicht metallischen Electroden; die von mir angewandte Polbestimmung hingegen ist von Gestalt und Natur der Electroden selbst völlig unabhängig.

Aus dem Saugkamme der Influenzmaschine, welcher der negativen Belegung gegenübersteht und daher auch nach dem negativen Pole hinführt, strömt bekanntlich positive Electricität aus, aus dem anderen Saugkamme negative. Nähert man nun, während die Maschine im Gange ist, den Finger einer Hand der vorderen drehbaren Scheibe etwas über- oder unterhalb des Saugkammes, immer auf der Seite, auf welcher der Ausschnitt der festen Scheibe gelegen ist, so strömt entweder positive oder negative Electricität in den Finger ein, je nachdem derselbe auf der Seite des negativen oder positiven Pols genähert wird. Dieses Einströmen macht sich aber durch ein verschiedenartiges Geräusch bemerkbar. Während das Einströmen der positiven Electricität unter einem knisternden Geräusch vor sich geht, ist das Einströmen der negativen mit einem zischen- den oder sausenden Geräusche verbunden. Beide sind deutlich hörbar, und besonders das knisternde Einströmen der positiven Electricität ist selbst auf weitere Entfernung hin noch deutlich wahrzunehmen. Hört man daher bei dem Nähern des Fingers ein knisterndes Geräusch, so zeigt dies einströmende positive Electricität und daher einen negativen

1) Mund, Wied. Ann. 31. p. 138. 1887.

Pol an, während ein zischendes Geräusch auf Einströmen von negativer Electricität und daher auf einen positiven Pol hinweist.

Im dunklen Zimmer wird übrigens diese Bestimmung noch einfacher, weil man dann die aus den Saugkammern ausströmende positive oder negative Electricität ohne weiteres erkennen kann.

Dessau, im December 1891.

# Berichtigungen.

Bd. XLIII. (O. E. Meyer.)

p. 5 Z. 5 v. u. In der ersten Formel für  $Q$  ( $gr$ ) sind die Grenzen des Integrals 1 und  $\infty$  zu streichen.

Bd. XLIII. (K. Mützel.)

p. 17 Z. 5 v. o. l. „Deckscheibe“ statt „Deckschraube“.

Bd. XLIII. (F. Paschen.)

p. 591 in der Tabelle Columne 4 und 5 Z. 2 v. u.

statt	$L   Zn$	$Hg   L   Cd$
	$\leftarrow$	$\leftarrow$
	$< 0,873$	$< 0,609$
lies	$< 0,609$	$< 0,973$

Bd. XLIV. (R. Wachsmuth.)

p. 377 Z. 17 v. u. streiche „parallelepipedisch“.

Z. 16 v. u. hinter „lange“ schreibe „parallelepipedische“.

Z. 3—1 v. u. streiche von „derselben“ an ganz und schreibe: „demselben 2 cm langen Rohr gebracht, das“ durch parallele . . .

p. 378 Z. 1 v. o. vor „leicht“ schreibe „am Rande“.

Z. 2 v. o. statt „waren“ schreibe „war“.

Z. 16 v. o. hinter „Weg“ schreibe „des Lichtstrahls“.

p. 379 Z. 6 v. u. streiche „auch“.

Z. 5 v. u. streiche „in“.

Z. 4 v. u. statt „denselben“ schreibe „dasselben auch“.

## Namenregister zum Jahrgang 1891.

### A.

- Aeworth, J. J., Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisierter Platten 42, 371.  
 Adler, G., Consequenz der Poisson-Mosotti'schen Theorie 44, 173.  
 Albrecht, E., s. Hüfner.  
 Appunn, A., Combinationstöne und Summationstöne 42, 338.  
 Arons, L., und H. Rubens, Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in isolirenden Flüssigkeiten 42, 581. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in einigen festen Isolatoren 44, 206.  
 Arrhenius, S., Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe 42, 18. — Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Ebert 44, 383.  
 Auerbach, F., Absolute Härtemessung 43, 61.

### B.

- Bachmetjew, P., Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens und Nickels 43, 723.  
 Bergmann, J., Die Inductionswage in Verbindung mit Disjunctur und Galvanometer 42, 90.  
 v. Bjerkén, P., Untersuchung der durch Druck und Zug hervorgerufenen Doppelbrechung bei Kautschuk und Leimgallerten 43, 808. — Analogie zwischen Kautschuk und Leimgallerten in Bezug auf Elasticität und Wärme 43, 817. — Dämpfung schneller electrischer

Schwingungen 44, 74. — Multiple Resonanz electrischer Wellen 44, 92. — Zeitlicher Verlauf von Schwingungen im primitiven Hertz'schen Leiter 44, 513.

Bock, J., s. Bohr.

Böhlendorf, W., Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. B. Walter: „Ueber den Nachweis des Zerfalles von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen“ 43, 784.

Bohr, Chr., und Joh. Bock, Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 100° 44, 318.

Braun, F., Electrostenolyse 44, 473. — Electrocapillare Reactionen 44, 501. — Berechnung der electromotorischen Kraft inconstanter Ketten 44, 510. — Electrolyse 42, 450. — Absolute Vorlesungselectrometer 44, 771.

Brückner, H., Innere Reibung von Salzlösungen 42, 287.

### C.

Cohn, E., und F. Heerwagen. Periode sehr schneller electrischer Schwingungen 43, 343.

Colley, R., Apparat zur Beobachtung langsamer electrischer Schwingungen 44, 102. — Theorie des Ruhmkorff'schen Apparates 44, 109.

Czapski, S., Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten 42, 319. — Richtung der Brennnlinien in unendlich dünnen optischen Büscheln 42, 332.

D.

- Des Coudres, Th. Thermoelectrische Eigenschaften des Quecksilbers und der sehr verdünnten Amalgame 43, 673.  
 Dieterici, C., Calorimetrische Untersuchungen 42, 513.  
 Drude, P., Optische Constanten des Kobalts 42, 186. — Brechung des Lichtes durch Metallprismen 42, 666. — Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte 43, 126. — Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte und Constitution von Lamellen der Plateau'schen Glycerin-Seifen-Lösung 43, 158. — Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 43, 177.  
 Drude, P., und W. Nernst, Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf das Verhalten des Wismuths im Magnetfelde 42, 568.  
 Drude, P., und W. Voigt, Elasticitätsconstanten einiger dichter Mineralien 42, 537.  
 Dvořák, V., Theorie selbstthätiger Stromunterbrecher 44, 344.

E.

- Ebert, H., Einfluss der Helligkeitsvertheilung in den Spectrallinien auf die Interferenzerscheinungen 43, 790.  
 Edler, J., s. Oberbeck.  
 Elsas, A., Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor 42, 165. — Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten 44, 654. — Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons 44, 666.  
 Elster, J., und H. Geitel, Neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelectrischen Entladung durch Tageslicht 42, 564. — Abhängigkeit der durch das Licht bewirkten Electricitätszerstreuung von der Natur der beleuchteten Oberfläche 43, 225. — Durch Sonnenlicht bewirkte electrische Zerstreuung von mineralischen Oberflächen 44, 722.

F.

- Ferche, J., Physikalische Eigenschaften des Benzols 44, 265.  
 Franke, A., Das Quadrantelektrometer als Untersuchungsapparat für electricische Drahtwellen 44, 713.  
 Fromme, C., Magnetische Experimentaluntersuchungen 43, 181, 256, 44, 138.

G.

- Geidel, H., s. Elster.  
 Glan, P., Spectrosaccharimeter 43, 44.

H.

- Hagenbach, E., und L. Zehnder, Natur der Funken bei den Hertz'schen electrischen Schwingungen 43, 610.  
 Hartwig, K., Moleculare Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen, sowie der Oxalsäure in Aethylalkohol 43, 889.  
 Heerwagen, F., s. Cohn.  
 Hertz, H., Mechanische Wirkungen electrischer Drahtwellen 42, 407.  
 Heydweiller, A., Durchgang der Electricität durch Gase. 3. Funkenentladungen von Condensatoren in normaler Luft 43, 310. — Absolutes Electrodynamometer für stärkere Ströme 44, 533.  
 Hüfner, G. und E. Albrecht, Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge 42, 1.  
 Hussell, A., Drehung ultrarother Strahlen im Quarz 43, 498.

J.

- Jahn, H., Electromagnetische Drehung der Polarisationsenebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen 43, 280. — Thermochemie der Rechts- und Linksweinsäure 43, 306.

K.

- Kayser, H., Ursprung des Banden- und Linienspectrums 42, 310. — Diffusion und Absorption durch Kautschuk 43, 544.

- Kays er, H., und C. Runge, Spectra der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe 43, 385.
- Klemenčič, I., Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen 42, 416.
- v. Klobukow, N., Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben und Farbgemischen beim Zusammenbringen von gelösten Farbstoffen 43, 438.
- Knoblauch, O., Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen 43, 738.
- Koch, K. R., Veränderung der Oberflächen der Electroden durch die Polarisation und die Occlusion der Gase 42, 77.
- Kohlrausch, F., Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser 44, 577.
- Koláček, F., Theorie der electrischen Schwingungen 43, 371.
- König, W., Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen 42, 353.
- 42, 549. 43, 43.
- Kriger-Menzel, O., u. A. Raps, Saitenschwingungen 44, 623.
- Kümmell, G., Rotationsdispersion weinsaurer Salze 43, 509.
- L.**
- Lamprecht, R., Gleichungen der electromagnetischen Kraft 43, 835.
- Lebedew, Peter, Dielectricitätsconstanten der Dämpfe und Moszotti-Clausius'sche Theorie der Dielectrica 44, 288.
- Lecher, E., Messung der Dielectricitätsconstante mittelst Hertz'scher Schwingungen 42, 142.
- Lehmann, O., Halbbegrenzte Tropfen 43, 516. — Entladungen bei einer grossen Influenzmaschine 44, 642.
- Leonhardt, G., Polbestimmung der Influenzmaschine 44, 786.
- Lévay, E., Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen 42, 103.
- Lohnstein, Th., Einfluss der Capillarität auf die Gleichgewichtsverhältnisseschwimmender Körper 44, 52. — Bemerkungen zu einem Versuch des Hrn. v. Bezold über die dielectrische Polarisation 44, 164.
- Lommel, E., Berechnung von Mischfarben 43, 473. — Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 44, 311.
- del Lungo, Carlo, Druck und specifisches Volumen der gesättigten Dämpfe 42, 344.
- M.**
- Marek, W., Ausdehnung des Wassers 44, 171.
- Margules, M., Bemerkungen zu Hrn. Galitzine's Abhandlung: „Ueber das Dalton'sche Gesetz“ 42, 348.
- Markovsky, G., Electromotorische Kraft der Gasketten 44, 457.
- Meyer, O. E., Verfahren zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten 43, 1.
- Michaëlis, G. J., Moleculartheorie der Elasticität fester Körper 42, 674.
- Molenbroek, P., Elementarer Beweis des Green'schen Satzes 44, 784.
- Mooser, J., Durch Zerstäuben der Kathode erhaltene Metallschichten 42, 639.
- Müller, J., Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol 43, 554.
- Mützel, K., Innere Reibung von Flüssigkeiten 43, 15.
- N.**
- Narr, F., Zerstreuung der Electricität 44, 133.
- Natanson, L., Thermodynamische Bemerkungen 42, 178.
- Negbaur, W., Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen sehr verdünnter Lösungen 44, 737. — Einfluss der elastischen Nachwirkung und der dauernden Deformation auf Messungen mit Torsionselasticität 44, 759. — Praktische Form des Latimer-Clark-Normalelements 44, 765. — Normalelemente für kleine Potentialdifferenzen 44, 767.
- Nernst, W., s. Drude.
- O.**
- Oberbeck, A., Verhalten dünner Niederschlagsschichten gegen den



electrischen Strom 42, 193. —  
Messung starker Ströme mit Hilfe  
des Spiegelgalvanometers 42, 502.  
Oberbeck, A., und J. Edler,  
Electromotorische Kräfte galvanischer  
Ketten 42, 209.  
Olszewski, K., Absorptionsspectrum  
und Farbe des flüssigen  
Sauerstoffs 42, 663.

P.

Paschen, F., Electromotorische  
Kräfte 43, 568.  
Pellat, H., Erwiderung auf die  
Kritik des Hrn. Ferdinand Braun,  
betreffend das Gesetz über die  
Gleichheit der Potentiale beim  
Uebergang von einem Metalle zu  
der Lösung eines seiner Salze  
44, 550.  
Pfeiffer, Emanuel, Angriff von  
Glas durch Wasser und eine electrische  
Methode zur Bestimmung  
desselben 44, 239.  
Planck, M., Princip der Vermehrung  
der Entropie 44, 385.  
Prytz, K., Intermittirende Quecksilberfall-  
luftpumpe 42, 191. —  
Absolute Messung von Rotations-  
zeiten 43, 638. — Verhältniss  
zwischen Rotationszeit einer Axe  
und Schwingungszeit einer Stimm-  
gabel 43, 652.

Q.

Quincke, G., Beziehungen zwischen  
Compressibilität und Brechungs-  
exponenten von Flüssigkeiten 44,  
774.

R.

Raps, A., Selbstthätige Quecksilber-  
luftpumpe 43, 629. s. Krigar-  
Menzel.  
Reinold, A. W., u. A. W. Rücker,  
Radius der Wirkungssphäre der  
Molecularkräfte 44, 778.  
Riecke, E., Electriche Ladung  
durch gleitende Reibung 42, 465.  
— Thermisches Potential für ver-  
dünnte Lösungen 42, 483.  
Röntgen, W. C., Compressibilität  
von Schwefelkohlenstoff, Benzol,  
Aethyläther und einigen Alkoholen  
44, 1.  
Röntgen, W. C., und L. Zehn-

der, Einfluss des Druckes auf  
die Brechungsexponenten von  
Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ben-  
zol, Aethyläther und einigen Al-  
koholen 44, 24.

Rosenthal, J., Electriche Leit-  
fähigkeit fester Electrolyte bei  
verschiedenen Temperaturen 43,  
700.

Rubens, H., Stehende electriche  
Wellen in Drähten und deren  
Messungen 42, 154. s. Arons.

Rücker, A. W., s. Reinold.

Runge, C., s. Kayser.

Russner, J., Abhängigkeit der  
Elasticität des Kautschuks von  
der Temperatur 43, 533.

S.

Sack, P., Maximum der Leitfähig-  
keit von sehr verdünnten Kupfer-  
vitriollösungen 43, 212.

Schumann, J., Untersuchungen  
von Amalgamen 43, 101.

Schrader, W., Ausbreitungswider-  
stand electriche Ströme, welche  
aus der ebenen Endfläche eines  
Kreiscylinders in einen weiten  
Raum strömen 44, 222.

v. Siemens, W., Allgemeines Wind-  
system der Erde 42, 257.

Sissingh, R., Kerr'sches magneto-  
optisches Phänomen bei äquatoria-  
ler Magnetisirung au Eisen 42, 115.

Stefan, J., Theorie der Eisebildung,  
insbesondere über die Eisebildung  
im Polarmeer 42, 269.

Stern, G., Mikrophonische Ton-  
stärkemessung 42, 622.

Streintz, F., Theorie des Secundär-  
elementes 43, 241.

T.

Thompson, J. O., Gesetz der elasti-  
schen Dehnung 44, 555.

V.

Vanni, J., Scheinbare Veränder-  
lichkeit des electrochemischen  
Aequivalents des Kupfers 44, 214.

Vogel, E., Lage der Absorptions-  
streifen und Lichtempfindlichkeit  
organischer Farbstoffe 43, 449.

Voigt, W., Theorie des Lichtes 43,  
410. — Apparat zur Bestimmung  
der thermischen Dilatation fester

Körper, speciell der Krystalle 43, 831. — Berichtigungen zu seinen Werthen der Elasticitätsconstanten verschiedener Krystalle und dichter Mineralien 44, 168. s. Drude.

## W.

Wachsmuth, R., Electromagnetische Drehung der Polarisations-ebene einiger Säuren und Salzlösungen 44, 377.

Waltz, K., Fortpflanzungsgeschwindigkeit electriccher Wellen in verschiedenen Dielectricis 44, 527.

Walter, B., Absorptionserscheinung des Diamanten 42, 505. —  $\alpha$ -Monobromnaphtalin 42, 511.

Weber, C. L., Messung der magnetischen Inclination 43, 659.

Wiedemann, G., Bestimmung des Ohm 42, 227. 42, 425.

Wien, W., Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung 42, 593. II, 44, 631. — Messung der Inductionsconstanten mit dem „optischen Telephon“ 44, 689.

Winkelmann, A., Wärmeleitung der Gase 44, 177. 429.

## Z.

Zahn, Gg. H., Widerstandsmessung des Wismuths mit constantem und oscillirendem Strom 42, 351.

Zehnder, L., s. Hagenbach und Röntgen.

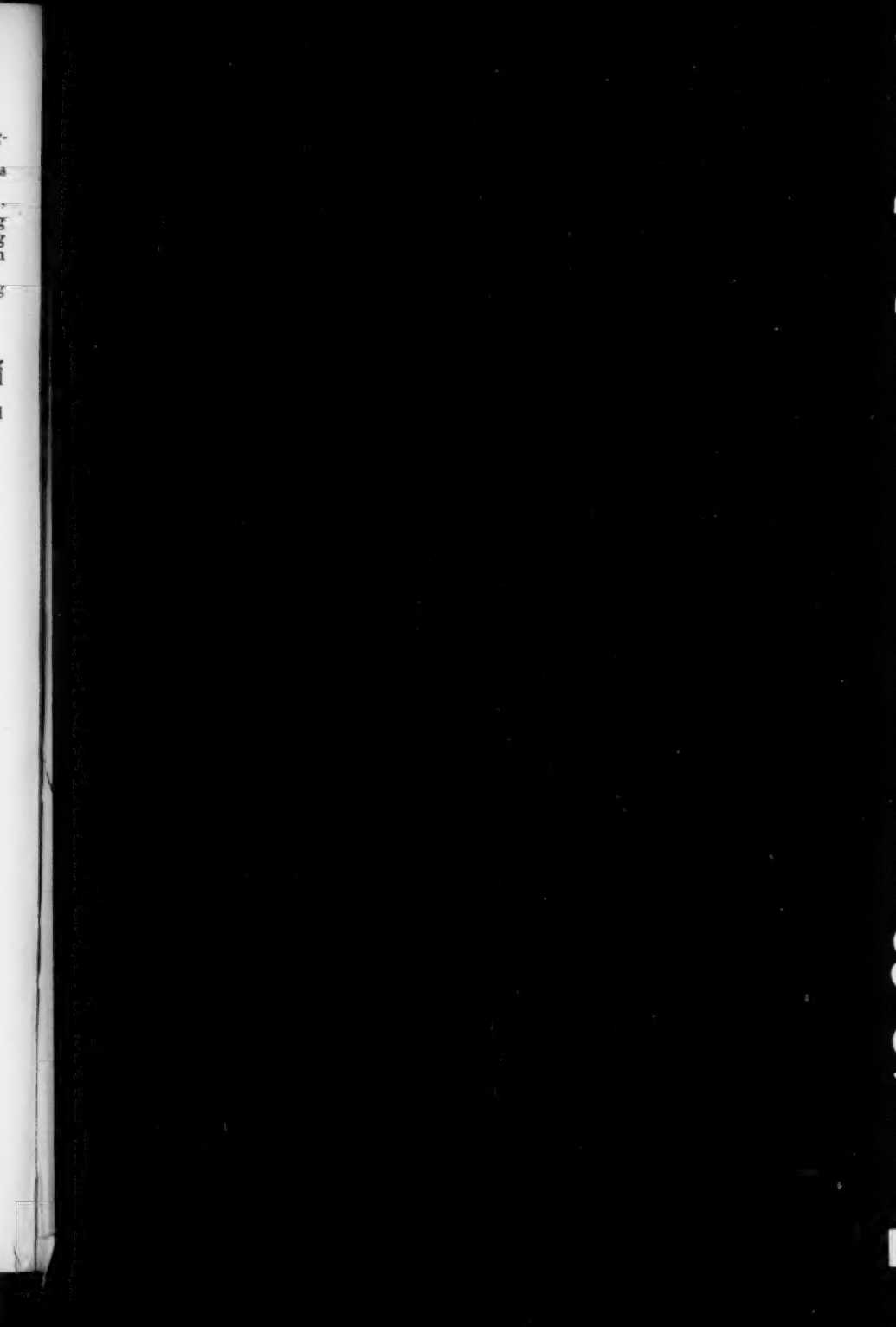


Fig. 5

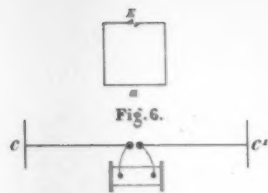
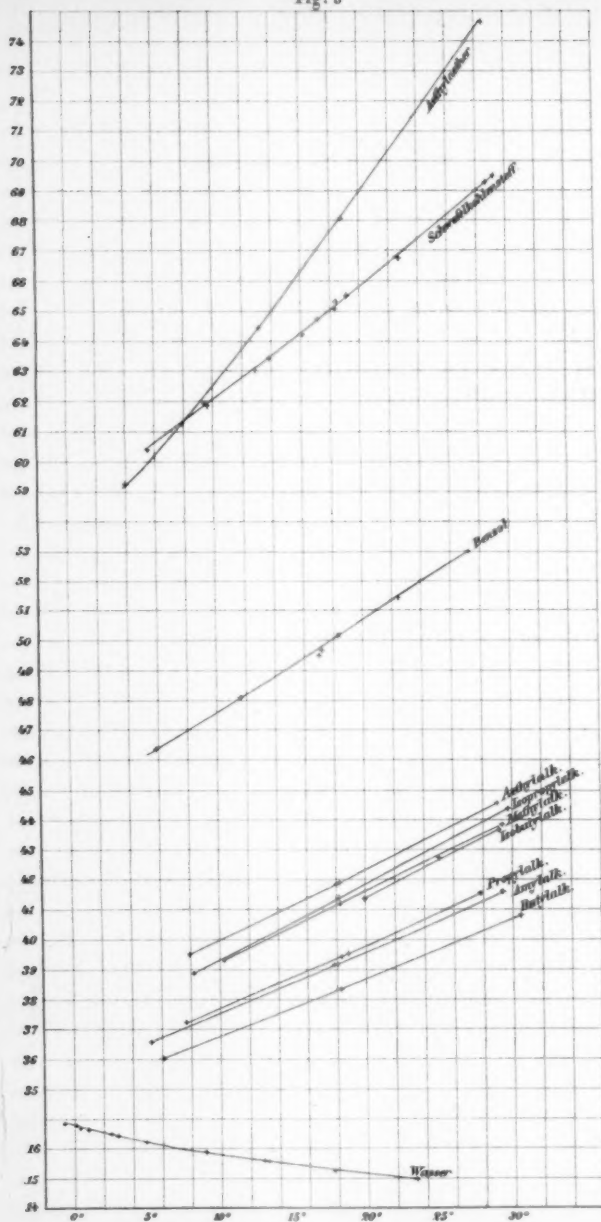


Fig. 1

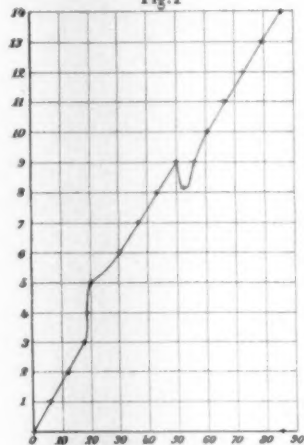
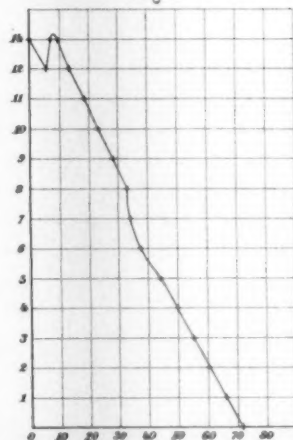


Fig. 2



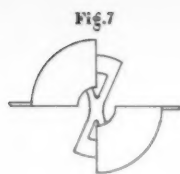


Fig. 7

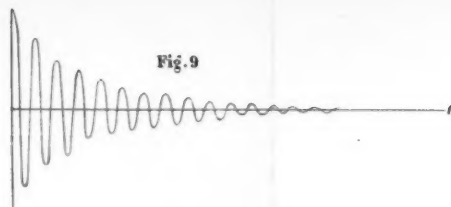


Fig. 9

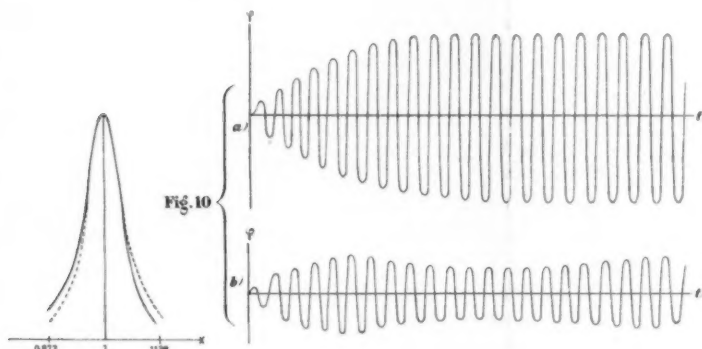


Fig. 10

Fig. 8

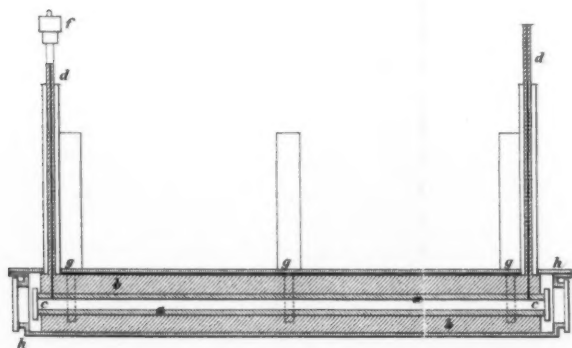


Fig. 3

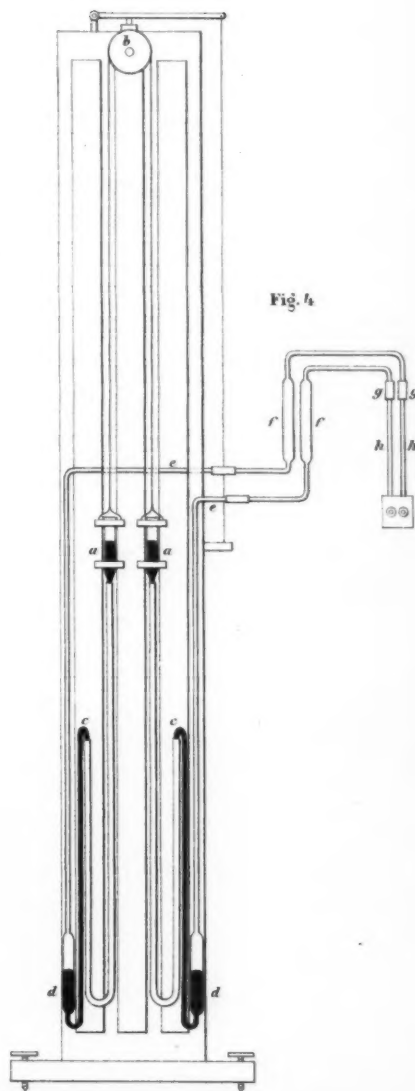
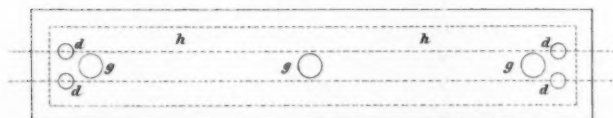


Fig. 4

Fig. 1.

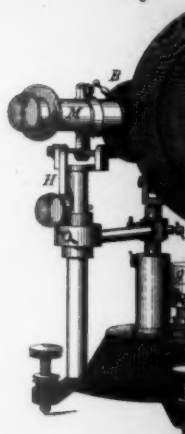


Fig. 3.

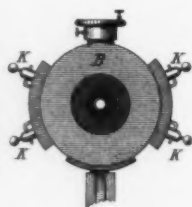


Fig. 2 b.

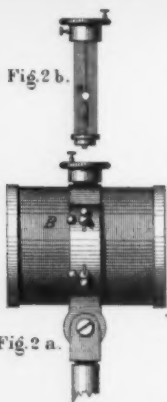


Fig. 2 a.

Fig. 4.

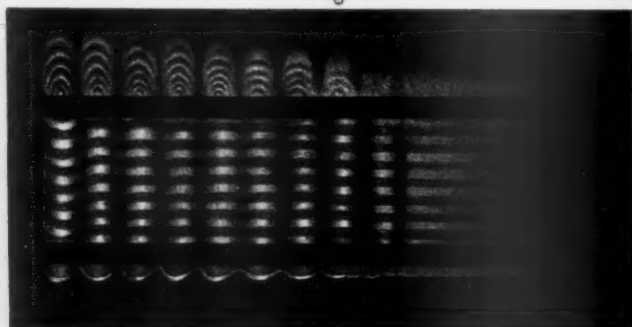


Fig. 5.



Fig. 6.

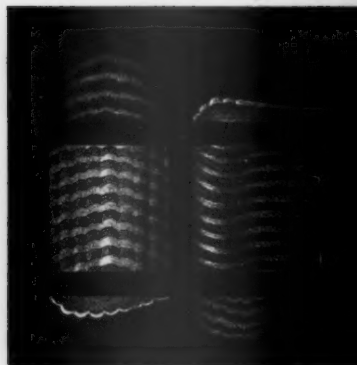


Fig. 1.

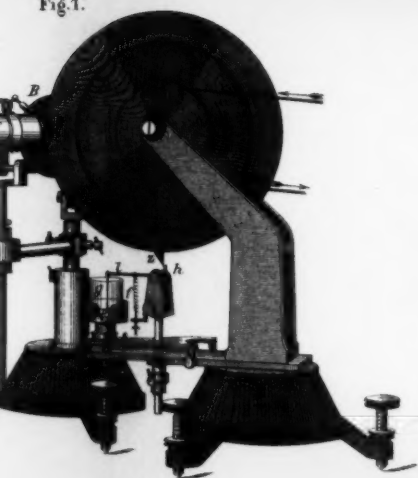


Fig. 9.



Fig. 10.

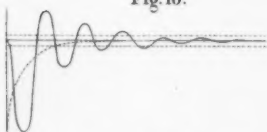


Fig. 11.

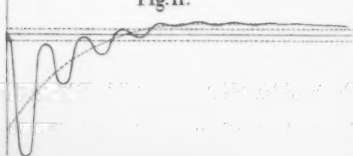


Fig. 8.

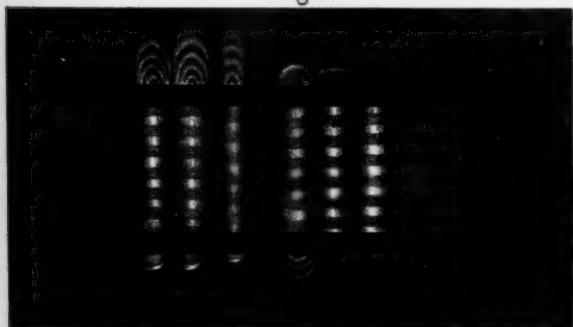
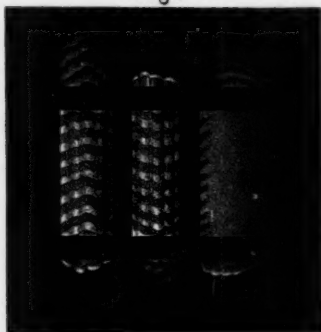


Fig. 6.



Fig. 7.





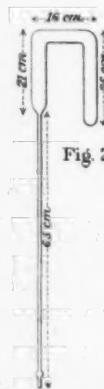
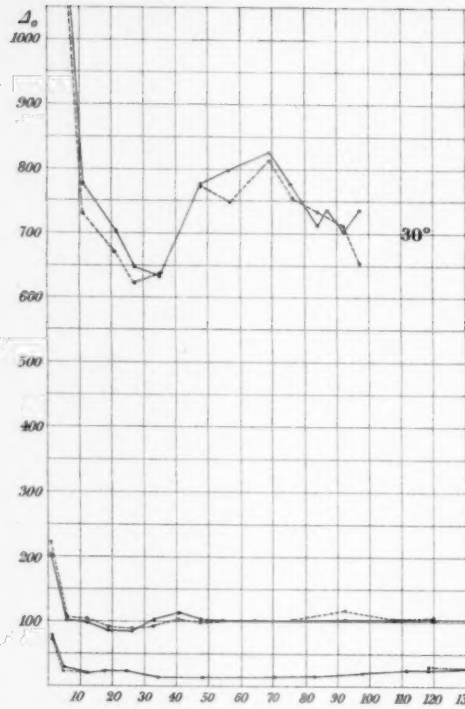


Fig. 2.

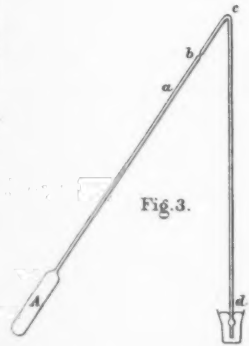


Fig. 3.

Fig. 1.

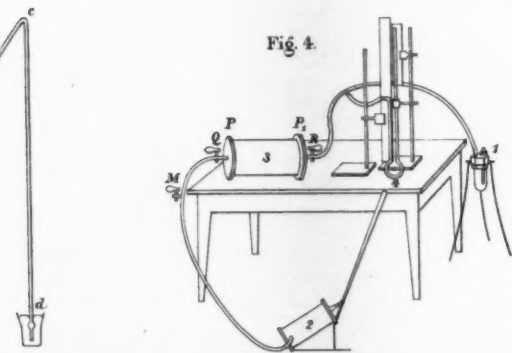
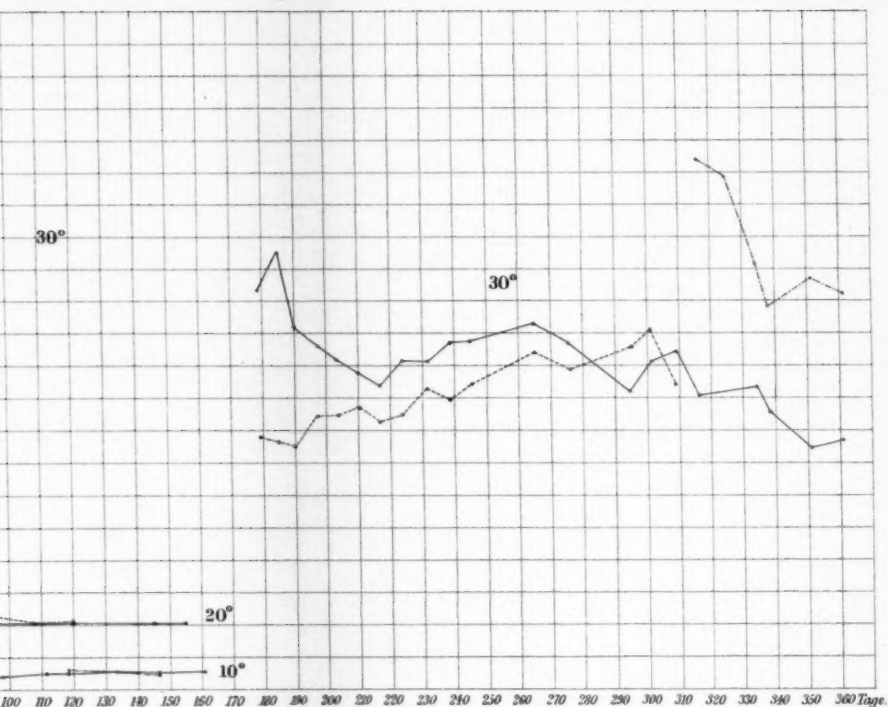
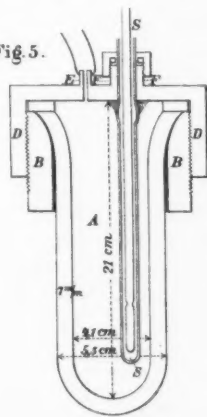


Fig. 5.



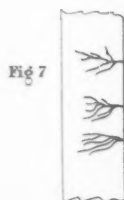
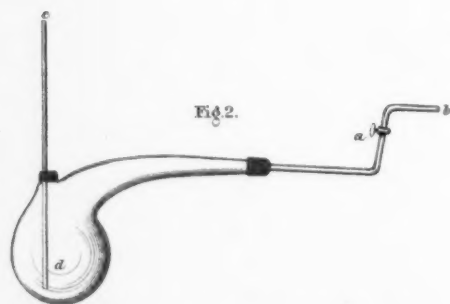
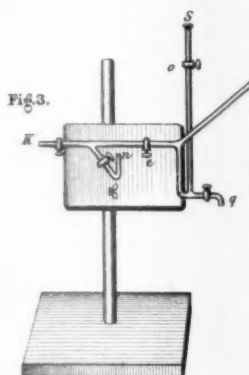
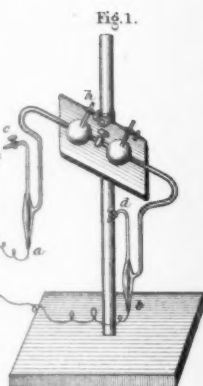
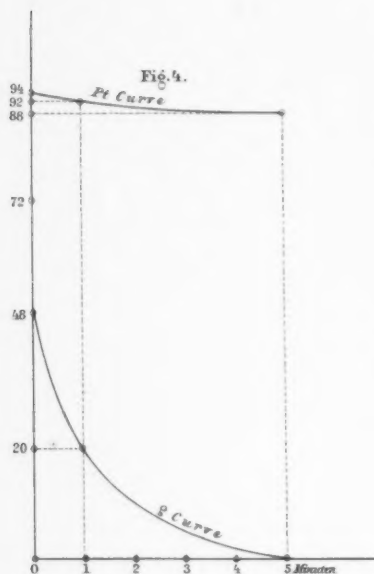
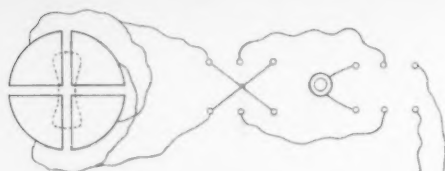


Fig. 5

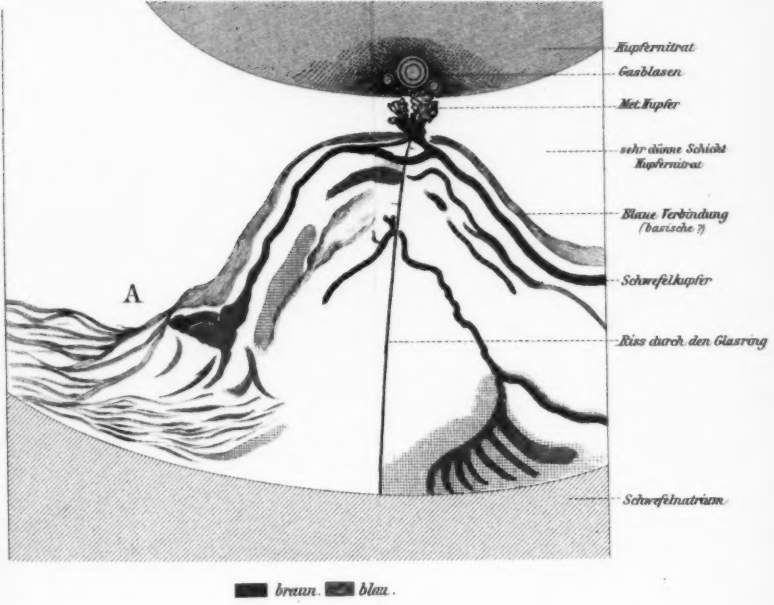


Fig. 6.

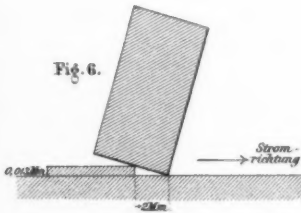


Fig. 8.

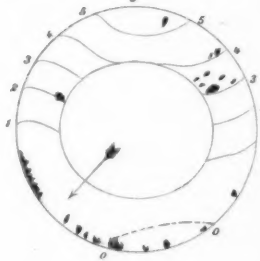


Fig. 9.

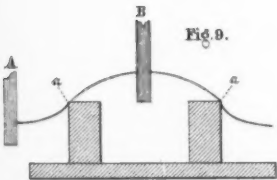


Fig. 10.



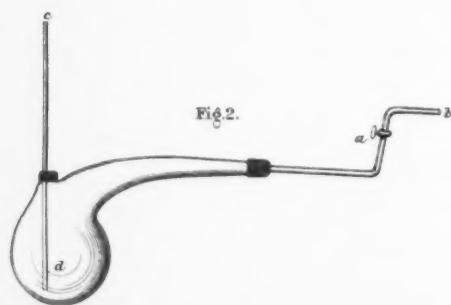
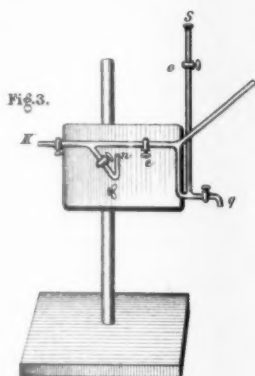
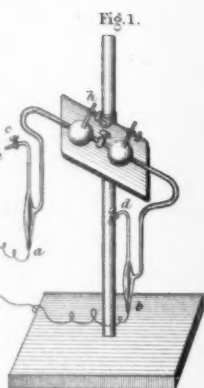
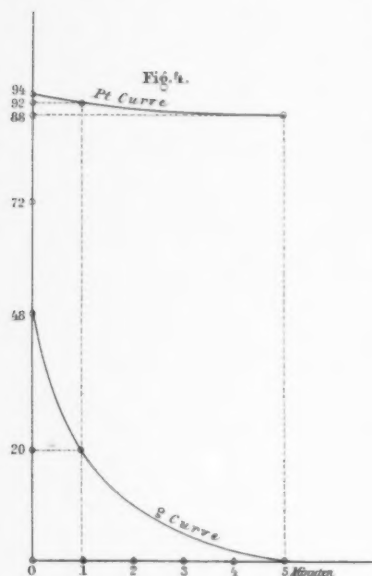
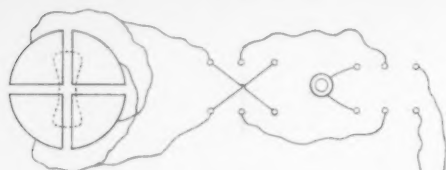
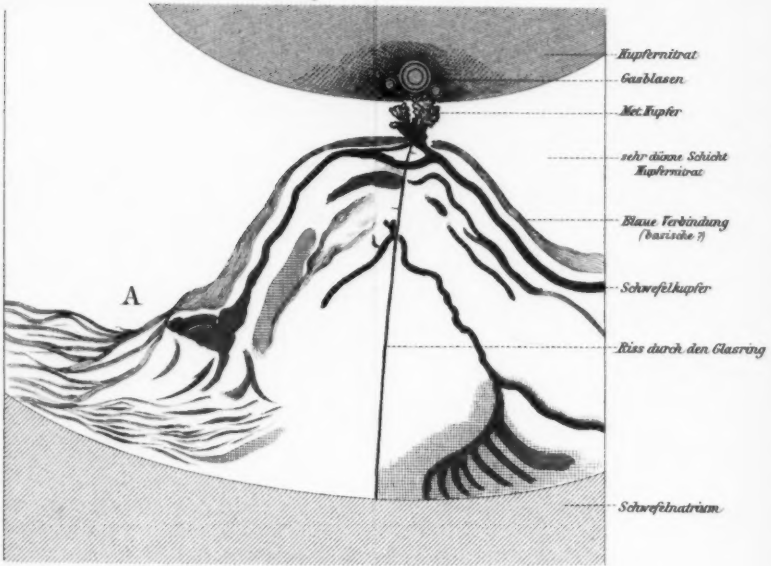


Fig 5



■ braun ■ blau.

Fig. 6.

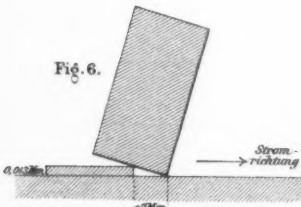


Fig. 8.

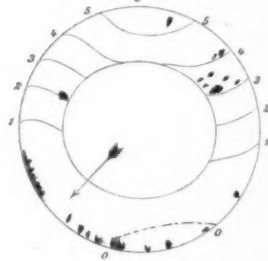


Fig. 9.

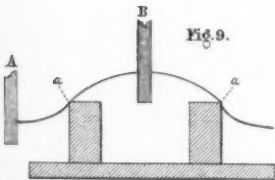


Fig. 10.

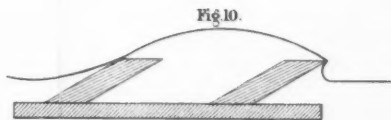


Fig. 1.

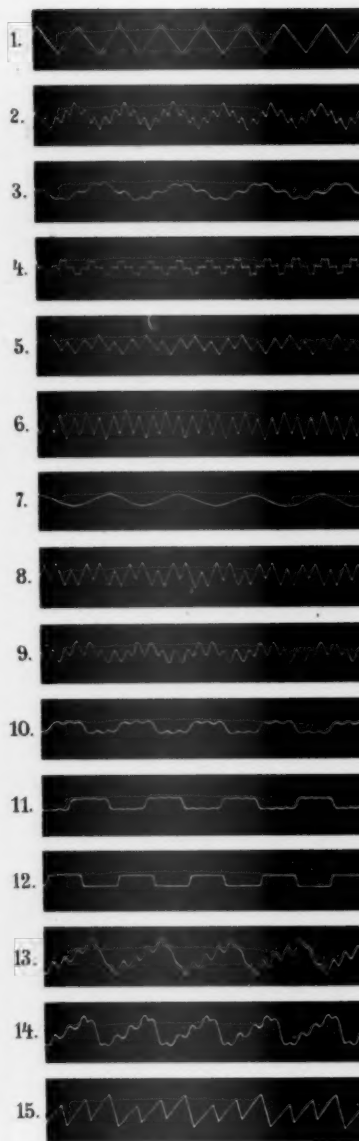
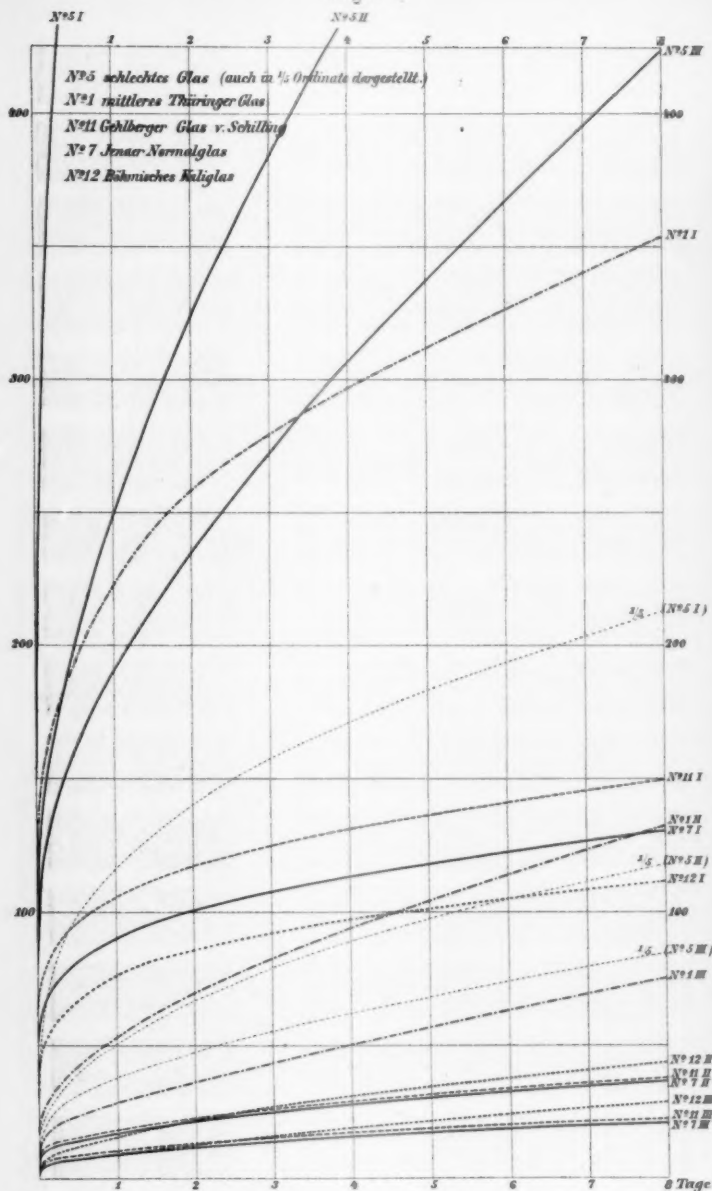
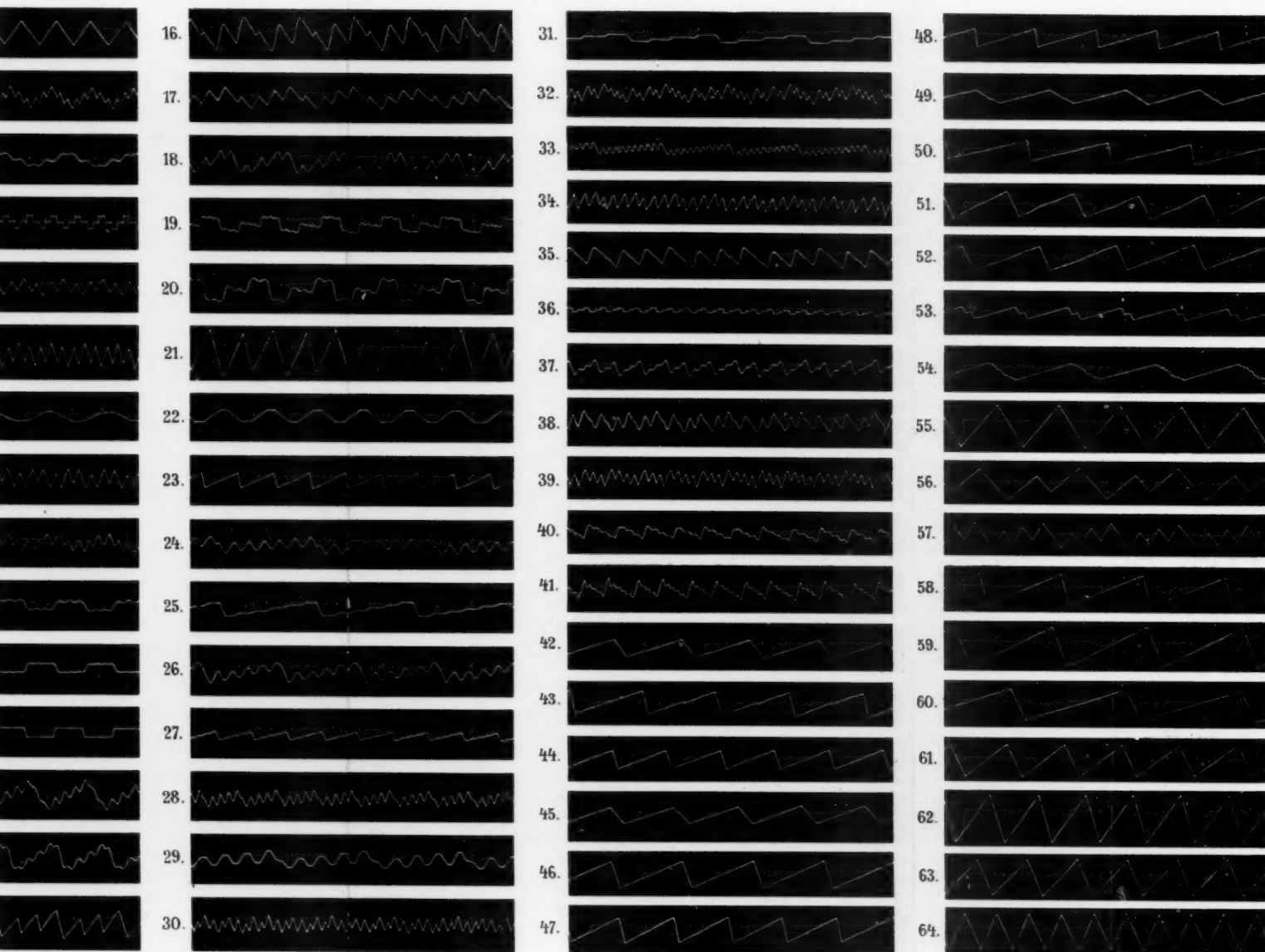
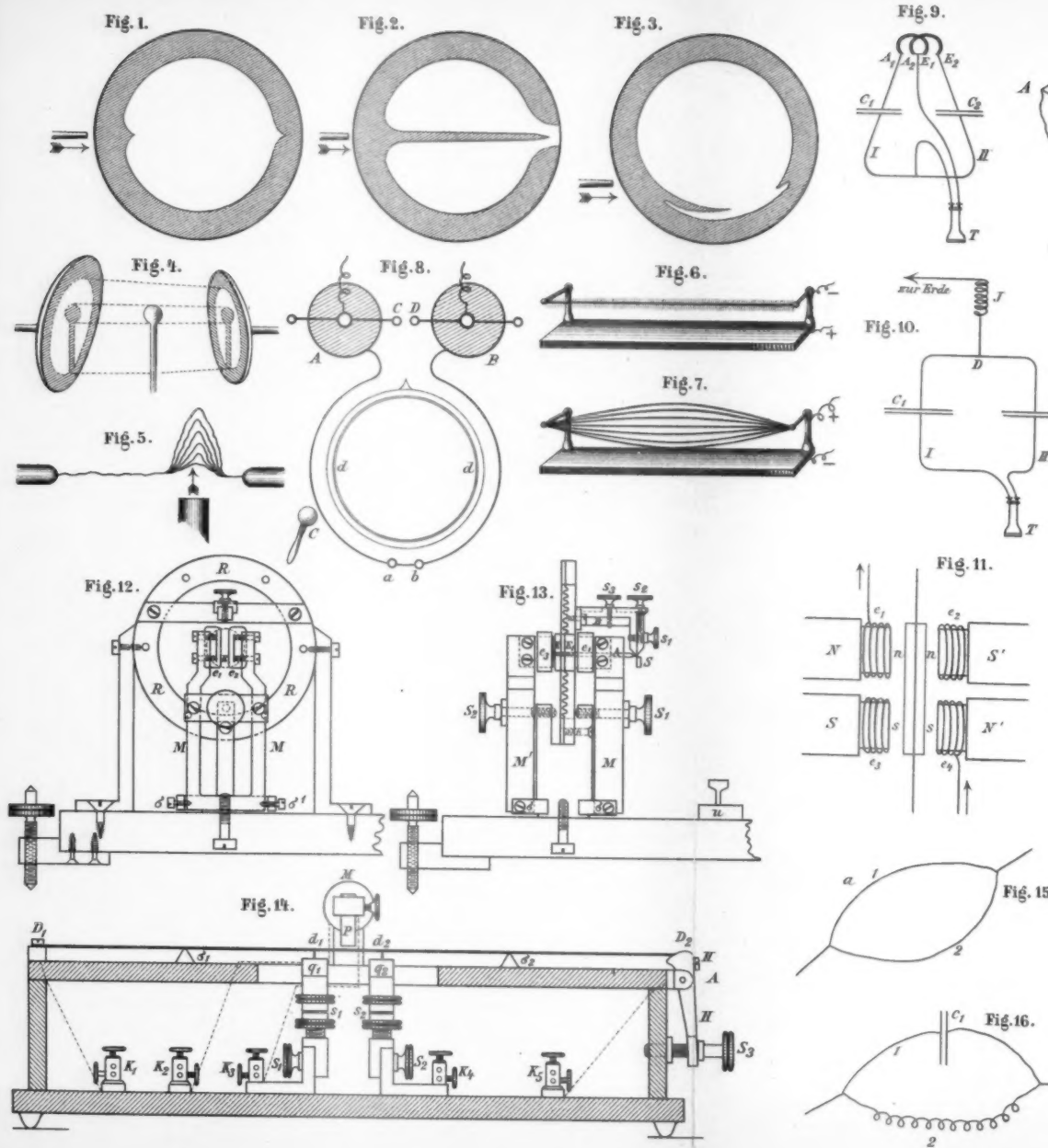
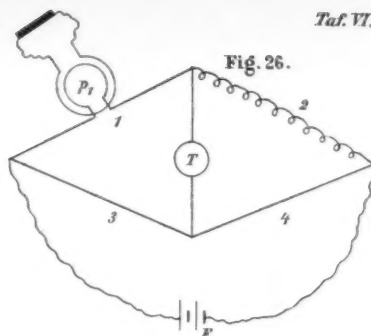
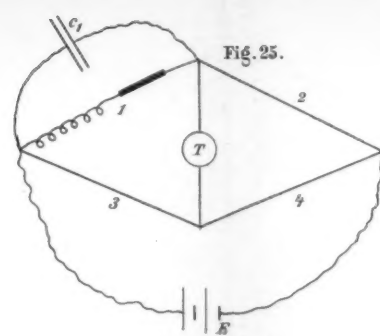
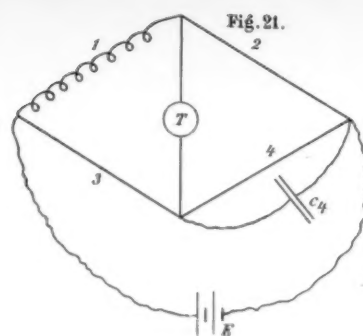
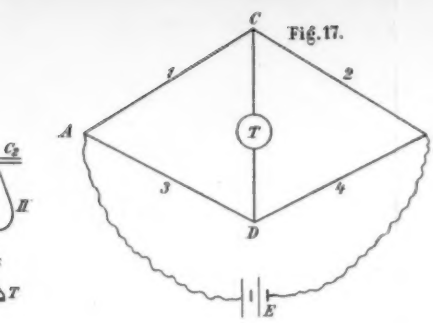




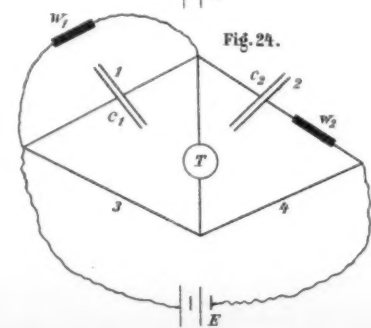
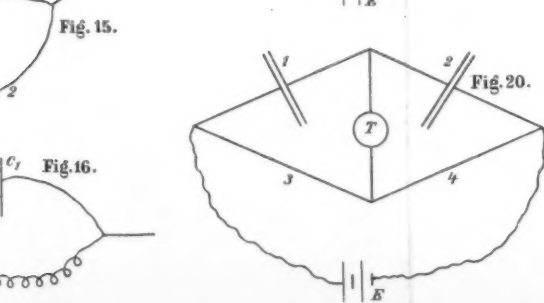
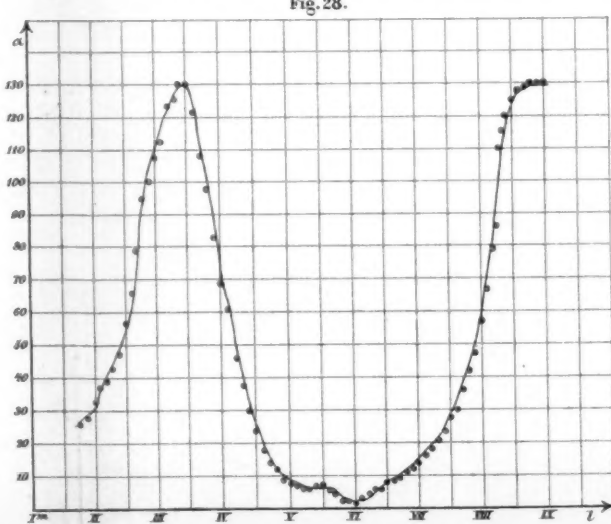
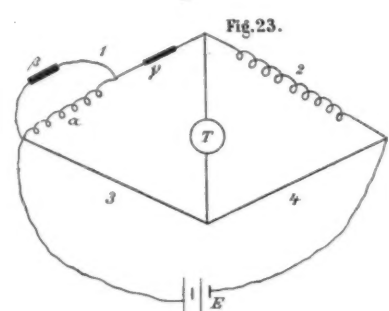
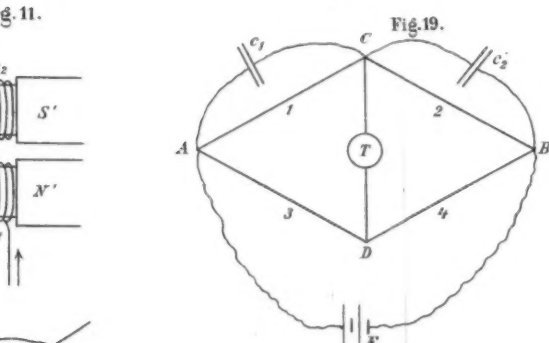
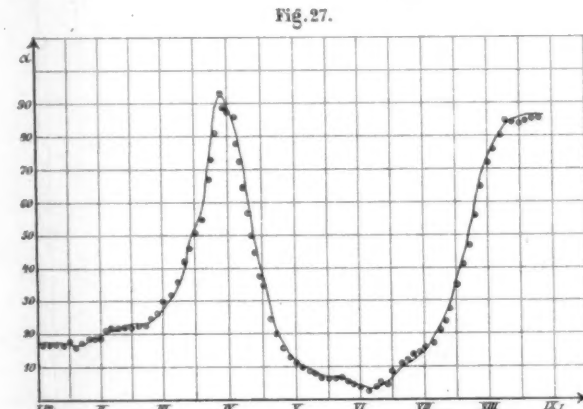
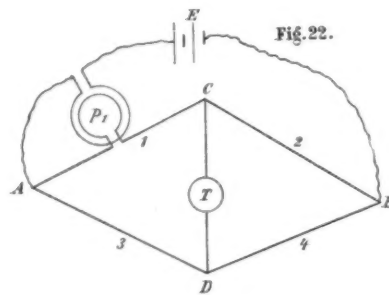
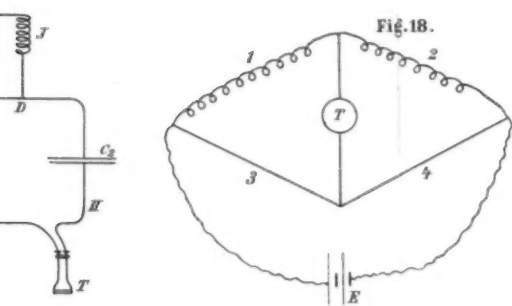
Fig. 2.





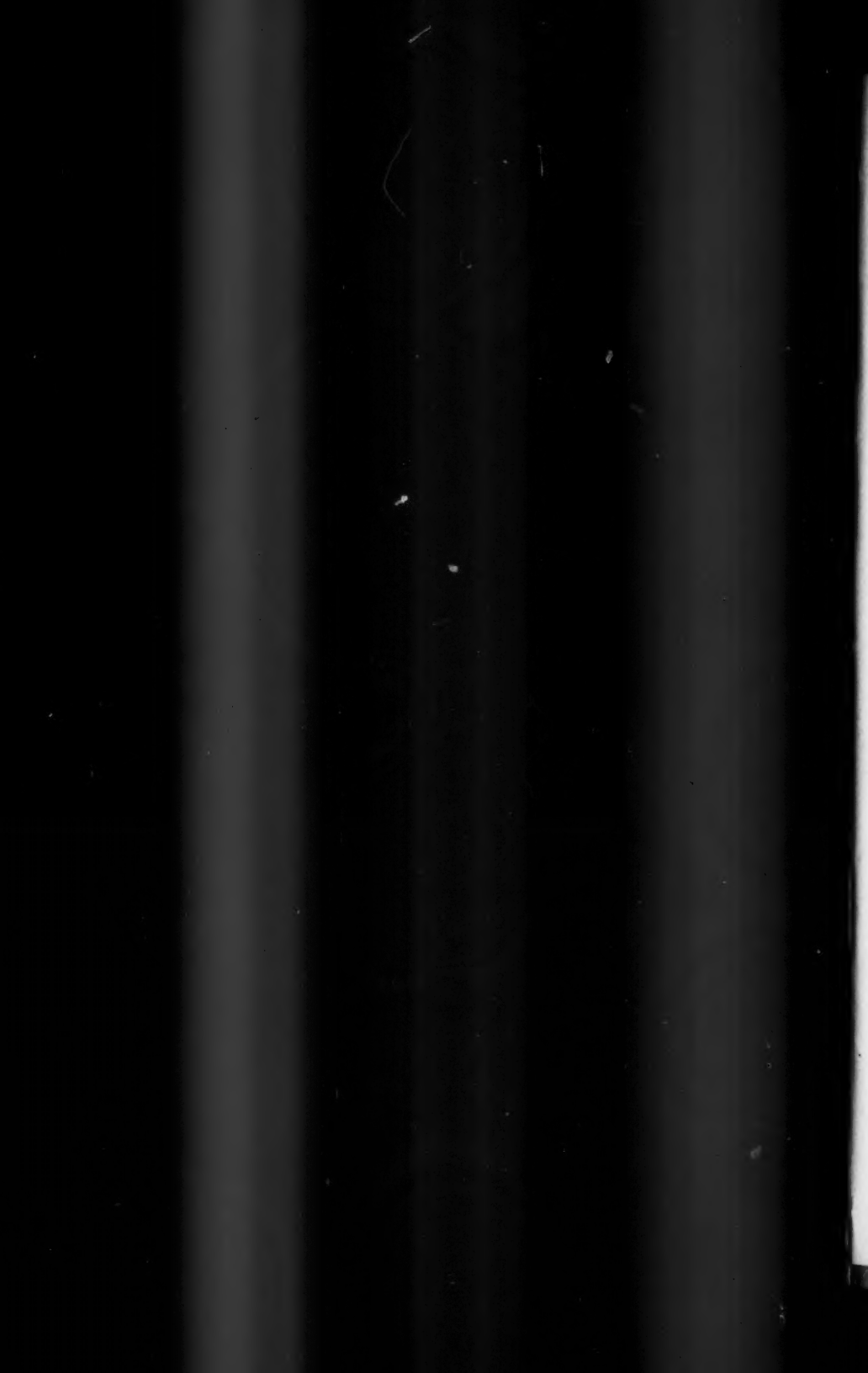


Taf. VI.



Lehmann Fig. 1-8. Elsas Fig. 9-10. Wien Fig. 11-26. Franke Fig. 27-28.

Lith. Anst. v. C. Krosch, Leipzig.



Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

---

== PROSPEKT. ==

---

Vom Januar 1892 an erscheint in monatlichen Heften:

# Physikalische Revue

herausgegeben von

L. Graetz.

---

*Preis vierteljährlich Mk. 8.—*

---

**D**ie neue physikalische Zeitschrift, die wir hiermit ankündigen, hat sich die Aufgabe gestellt, eine Ergänzung zu dem langbewährten physikalischen Hauptjournal Deutschlands, den *Annalen der Physik und Chemie*, zu bieten.

Sie will nämlich die gesamten physikalischen Untersuchungen des Auslandes, soweit sie von Wert und Bedeutung sind, dem deutschen Leserkreis vollinhaltlich und möglichst rasch in deutschen Uebersetzungen zugänglich machen.

Eine solche Zeitschrift entspricht, wie wir glauben, einem Bedürfnis, welches sich allen, die an physikalischen Untersuchungen Interesse haben, fühlbar macht. Da im Aus-

## Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

---

land, hauptsächlich in England, Frankreich, Amerika, Italien, den Niederlanden, der Schweiz, Schweden und Russland, ebenso intensiv im Gebiete der Physik gearbeitet wird, wie in Deutschland, die einschlägigen Untersuchungen aber in den allerverschiedensten Journalen erscheinen, so lag bisher für jeden, welcher die physikalische Litteratur gründlich und vollständig verfolgen wollte, die Notwendigkeit vor, eine sehr große Anzahl von Zeitschriften zu halten und zu lesen. Abgesehen davon, daß in diesen meist auch nichtphysikalische Arbeiten enthalten sind, wodurch nur ein Teil ihres Inhalts den Fachgenossen wertvoll ist, sind im allgemeinen diese Zeitschriften nur in Universitätsstädten und auch da nicht allgemein und bequem zugänglich. Viele wertvolle fremde Arbeiten sind thatsächlich, wegen der schweren Zugänglichkeit ihres Publikationsjournals, lange Jahre fast unbekannt geblieben, wofür als hervorragendes Beispiel aus den letzten Jahren die wichtige große Arbeit von Gibbs über Thermodynamik gelten kann, deren Publikationsjournal, die „Transactions of the Connecticut Academy“, nur in wenigen Exemplaren in Deutschland zu finden ist.

Bloße Referate über den Inhalt der fremden Arbeiten geben erfahrungsgemäß selten ein genügendes Bild von dem Wert derselben. Bei jedem gründlichen Studium muß man doch stets auf die vollständigen Arbeiten selbst zurückgehen. Außerdem wird in den referierenden Blättern, bei welchen Vollständigkeit eine Hauptaufgabe ist, das Wertvolle durch die übergroße Zahl des Minderwertigen gewöhnlich erdrückt.

Daher glauben wir, daß die neue Zeitschrift, indem sie nur die Arbeiten von Bedeutung, diese aber vollständig sammelt und vollinhaltlich dem deutschen Publikum zugänglich macht, eine fühlbare Lücke ausfüllen wird.

## Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

In Bezug auf den Inhalt der „Physikalischen Revue“ ist prinzipiell eine Beschränkung auf die reine Physik in Aussicht genommen. Es sollen also im allgemeinen weder Arbeiten aus dem Gebiet der physikalischen Chemie, noch aus dem der Krystallographie, der Meteorologie, der Technik aufgenommen werden, da für diese eigene Zeitschriften vorhanden sind, vielmehr soll die Revue ebenso ein vollständiges Bild der reinen Physik, wie sie im Ausland gefördert wird, geben, wie es die Annalen für die deutschen Arbeiten thun. Dabei wird in dem ersten Jahrgang der Zeit nach in einzelnen Fällen etwas weiter zurückgegriffen werden, um die hauptsächlichsten Arbeiten, welche den Umschwung unserer Auffassungen der elektrischen Erscheinungen anregten und förderten, in der Zeitschrift zu vereinigen und um auch in anderen Gebieten diejenigen früheren Arbeiten zu sammeln, welche die direkte Grundlage für neue Untersuchungen bilden.

Während so die Physik des Auslandes den Hauptinhalt der Zeitschrift bilden soll, werden auch hervorragende deutsche Originalarbeiten gern in unserer Zeitschrift Aufnahme und rasche Publikation finden.

Das erste Heft, welches des Setzerstrikes wegen erst im Laufe des Januar ausgegeben werden wird, wird folgenden Inhalt haben:

- I. Cailletet und Colardeau „Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes“.
- II. Cailletet und Colardeau „Untersuchungen über die Spannung des gesättigten Wasserdampfs bis zum kritischen Punkt und über die Bestimmung dieses kritischen Punktes“.
- III. Amagat „Neues Isothermennetz der Kohlensäure“.
- IV. Mascart „Ueber die farbigen Ringe“.

## Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

- V. Poynting „Ueber die Uebertragung der Energie im elektromagnetischen Felde“.
- VI. Bouty „Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften des Glimmers“.
- VII. J. J. Thomson „Ueber die Bestimmung von Dielektricitätskonstanten bei rasch wechselnden Kräften“.
- VIII. Cassie „Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Dielektricitätskonstante“.
- IX. Blondlot „Bestimmung der Dielektricitätskonstante des Glases mit Hilfe sehr rascher elektrischer Schwingungen“.

*Der Herausgeber:*

**L. Graetz.**

*Der Verleger:*

**J. Engelhorn.**

Der Unterzeichnete subscribiert hiermit auf:

### Physikalische Revue 1892


Heft I und ff.


Preis vierteljährlich Mk. 8.—

Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

Name:

Ort:

 Dieser Zettel ist mit deutlicher Namensunterschrift versehen einer Buchhandlung zu übergeben.

 **Das erste Heft wird auf Verlangen von jeder Buchhandlung zur Ansicht vorgelegt.**







Schon jetzt, bei Abschluss des 15. Bandes, erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass nächstes Frühjahr von den

## Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie

herausgegeben von G. und E. Wiedemann

ein vollständiges Namenregister zu Band I—XV

erscheinen wird.

Durch dieses Register wird die Uebersicht über die gesamte physikalische in- und ausländische Literatur der letzten 15 Jahre (ausserhalb der Annalen) wesentlich erleichtert. Es vereinigt über 20,000 Referate und eine noch grössere Zahl Literatur-Nachweise unter den Namen der Autoren und stellt, zusammen mit dem bereits erschienenen Namenregister zu den gleichen Jahrgängen der Annalen, die ganze Physik dieser Jahre dar.

Die Herstellung des Beiblätter-Registers erfolgt durch **neue Aufnahme aller einzelnen Artikel**; hierdurch wird es möglich, die in den Jahresregistern infolge ungleichmässiger Signaturen, Schreib- und Druckfehlern entstandenen Ungleichheiten und Unrichtigkeiten zu beseitigen, während zugleich alle Sorgfalt aufgewendet wird, das Einschleichen neuer Fehler möglichst zu vermeiden.

Umfang und Preis des neuen Registers wird kurz vor Beendigung des Druckes bekannt gegeben.

Bei dieser Gelegenheit sei wiederholt auf die Bedeutung der **Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie** hingewiesen.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich (jährlich 1300—1600) von Fachgelehrten bearbeitete und von den Verfassern genehmigte, also **autorisierte** Berichte über die gesamten im laufenden Jahr

erschienenen Abhandlungen des In- und Auslandes aus dem Gebiete der Physik, ferner monatliche Inhaltsangaben aller physikalischen Zeitschriften, Academie-Publicationen und sonstiger schwer zugänglichen Arbeiten. Auch das aus den verwandten Wissenschaften den Physiker Interessierende ist durch kurze Referate erwähnt, während die Titel der in den „Annalen“ veröffentlichten Arbeiten zur Herstellung einer vollständigen physikalischen Bibliographie in das Inhaltsverzeichnis aufgenommen sind.

Die Annalen und Beiblätter zusammen genügen somit vollkommen, um die physikalische Forschung aller Culturvölker im Einzelnen zu verfolgen; nur für specielle Fälle, wo Quellenstudien erforderlich sind, werden die Originalarbeiten == die dann ebenso wenig durch eine Uebersetzung wie durch ein Referat vertreten werden können == unentbehrlich bleiben und müssen in den Bibliotheken aufgesucht werden. — Die vorherige Consultirung der Beiblätter wird aber auch in diesen Fällen viel Mühe und Zeit ersparen.

Die Beiblätter sind also nicht nur für Physiker, sondern für jede Bibliothek ein ausserordentlich wichtiges bibliographisches Hilfsmittel, für denjenigen aber, dem die wissenschaftlichen Zeitschriften nicht immer zur Hand sind, geradezu unentbehrlich.

**Abonnements** auf den Jahrgang von 12 Heften zu 20 M. nimmt jede Buchhandlung und die Post entgegen.

**Probehefte** stehen auf Wunsch zur Verfügung.

---

*Die Bände 1–15 sind noch zu haben. Ladenpreis 232 M.*

**Leipzig.**

Hochachtungsvoll

**Johann Ambrosius Barth.**



Verlag von JOHANN AMMANN

Inhabere

Neuigkeiten!

E. POLKO

## Musikalische Märchen.

Neue durchgesehene Ausgabe in 2 Bänden.

1. Band 22. Aufl. — 2. Band 12. Aufl.

Mit Titelbildern in vornehmem Einband mit Goldschnitt gebunden je 6 M., einzeln käuflich.

„Schon seit langen Jahren sind mir die M. M. ein lieber Zauberquell, an welchem ich mich inmitten der schwülen und ungesunden Atmosphäre jetziger Literatur wahrhaft erfrische und gesund trinke! Ich habe das Erscheinen dieses vortrefflichen Buches in seinem neuen, so prächtigen und geschmackvoll ausgestatteten Gewand doppelt freudig begrüßt, weil ich weiss, dass dadurch dem Bedürfnis der lesenden weiblichen Jugend ein grosser Dienst erwiesen wird.“

N. von Eschstruth.

Einzelne Bände der früheren Ausgabe in 3 Reihen stehen auch jetzt noch zum Preise von M. 6.75 geb. zur Verfügung.

Gustav von Prielmayer

### Der Bauer auf dem Kreuzhofe.

Erzählung aus dem Berchtesgadener Lande.

M. 4.—, gebunden M. 5.—

Wilhelm von Lieber

### Der Schutzgeist.

Novelle, 2. Aufl., gebunden M. 2.75.

### Memoiren eines Theekessels.

Erzählung, geb. M. 3.75.

### Sommersprossen.

Humoristisch-satyrische Gedichte.

geb. M. 2.50.

a. o. P.

### Heidelberger.

gr. 8°. VIII, 2.

Man denke nur an stülpredigten und vortrefflichen Worts und von mäch-

„Wir empfehlen den Kampf und Streit der zurücksehn nach aber jungen Theologen das alte und doch e verkündigt.“

### Blüten aus dem Treibhause der Lyrik.

3. Auflage, illustriert von Max Klinger. geb. M. 2.50.

Ueberall

Verlag der Dürck'schen

11. Auflage!

## Wartburgbibel

gr. Lexikon 1182 Seiten.

Mit 1 Stich.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Elegant gebunden in Leinen mit Lederrücken

= 6 Mark. =

Eine derartige Billigkeit für eine Bibel in so schöner Ausstattung steht unerreicht da.



# Weihnachtsbücher! \*—\*

ANN AMBROSIIUS BARTH in LEIPZIG.

Inhaber: Arthur Meiner.

en.

gebunden je

ber Zauber-  
ungesunden  
und trinke!  
nem neuen,  
spelt freudig  
er lesenden

struth.

stehen auch



Neuigkeiten!

ED. HANSLICK

## Vom Musikalisch-Schönen.

Ein Beitrag zur Revision der Aesthetik der Tonkunst.

8. Auflage soeben erschienen.

221 Seiten. In gutem Einbände M 3.—

„Das Buch: Vom Musikalisch-Schönen, mit dem H. aller gedankenlosen schiefsinnigen Rednerei über die Präzision der musikalischen Ise das Genick brach, war eine That, welche die Kunstgeschichte unserer Zeit mit dauerbaren Lettern verzeichnet hat. Es thut not, dass man das Buch von Zeit zu Zeit wieder lese, und wir hoffen, ja sind überzeugt, dass die vorliegende Auflage noch lange nicht die letzte sein wird.“

Neue Freie Presse.

a. o. Prof. Dr. Paul Mehlhorn  
Heidelberger Universitätspredigten.

gr. 8°. VIII, 260 Seiten. M 3.60, geb. M 4.40.  
„Ich danke nur nicht, dass diese Predigten, weil Univer-  
sitätspredigten und vor Studenten gehalten, zu hoch sind;  
sondern vielmehr wahrhaft populär im edelsten Sinne des  
Wortes und von mächtig erbauender Kraft.“

(Evangelischer Gemeindebote.)

Wir empfehlen diese Predigten Allen, die aus dem harten  
und Streit des alltäglichen Lebens sich immer wieder  
sehnen nach der heiligen Stille in Gott, besonders  
den Theologen, die daran lernen können, wie man  
die alte und doch ewig junge Evangelium in neuen Zungen  
predigt.“  
(Prof. Dr. Berger-Ehrenhain.)

Handelwissenschaftliche Lehrbücher:

Erdmann-König

Grundr. der allg. Warenkunde.

11. Auflage. 600 Seiten mit Figuren.

M 6.75, fein Halbfranz. M 8.

Schiebé-Odermann

Correspondance commerciale.

7. éd. mit ganz neuen Musterbriefen.

geb. M 5.—

C. G. Odermann

Anleitung zur einfach. u. dopp. Buchhaltung.

7. Aufl. M 5.—, geb. M 6.—

Ueberall vorrätig!



Die Kunst der Malerei von J. W. Völker.

3. Aufl. bearb. v. E. Preyer. Neue billige Ausg. M 2, geb. M 3.—

er Dürer'schen Buchhandlung in Leipzig.



11. Auflage!

## Wartburgbibel

gr. Keston 1182 Seiten.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Prachtausgaben:

Mit 15 Stichen berühmter Meister.

geb. in Gdgrin mit Goldschnitt 18 Mark.

Mit 27 Stichen, 12 in Farbendruck.

geb. in Gdgrin mit Goldschnitt 24 Mark.

weiblichen Jugend ein grosser Dienst erwiesen wird.

N. von Eschstruth.

Einzelne Bände der früheren Ausgabe in 3 Reihen stehen auch jetzt noch zum Preise von *M.* 6.75 geb. zur Verfügung.

Gustav von Prielmayer  
**Der Bauer auf dem Kreuzhofe.**  
Erzählung aus dem Berchtesgadener Lande.  
*M.* 4.—, gebunden *M.* 5.—

Wilhelm von Lieber  
**Der Schutzgeist.**  
Novelle, 2. Aufl., gebunden *M.* 2.75.

**Memoiren eines Theekessels.**  
Erzählung, geb. *M.* 3.75.

**Sommersprossen.**  
Humoristisch-satyrische Gedichte.  
geb. *M.* 2.50.

**Blüten aus dem Treibhause der Lyrik.**

3. Auflage, illustriert von Max Klinger. geb. *M.* 2.50.

Ueberall

Verlag der Dürck's

11. Auflage!

## Wartburgbibel

gr. Lexikon 1182 Seiten.

Mit 1 Stich.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Elegant gebunden in Keinen mit Leder Rücken

**= 6 Mark. =**

Eine derartige Billigkeit für eine Bibel  
in so schöner Ausstattung steht unerreicht da.



M. F. Jul. Bernhard

## Biblische Konkordanz

mit Kasualen Text  
und Allgemeinem Spruchregister.  
gr. Lexikon 680 Seiten.

7. Aufl. Brosch. *M.* 6.—, geb. *M.* 8.—

**Die Deutschen Reichsgesetze  
in Bezug auf  
Kirche, Religion und Geistlichkeit**

für Geistliche und Religionsdiener  
aller Bekenntnisse

von J. Bauer, Rechtsgelehrter.

8<sup>e</sup>. 1891. *M.* 1.80.

Das U

für alle Sonn-

Dr. u. ord. Professor

I.

24 Bogen

Empfehlte sich nicht

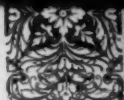
„Bau

Durch alle Buchhandlungen zu beziehen. Bei



truth.

stehen auch



dass man das Buch von Zeit zu Zeit wieder lese, und wir hoffen, ja sind überzeugt, dass die vorliegende Auflage noch lange nicht die letzte sein wird."

Neue Freie Presse.

a. o. Prof. Dr. Paul Mehlhorn  
idelerger Universitätspredigten.

8. VIII, 260 Seiten. M 3.60, geb. M 4.40.  
denke nur nicht, dass diese Predigten, weil Univer-  
sitäts- und vor Studenten gehalten, zu hoch sind;  
vielmehr wahrhaft populär im edelsten Sinne des  
Wortes und von mächtig erbauender Kraft."  
(Evangelischer Gemeindebote.)  
Wir empfehlen diese Predigten Allen, die aus dem harten  
und Streit des alltäglichen Lebens sich immer wieder  
heben nach der heiligen Stille in Gott, besonders  
den Theologen, die daran lernen können, wie man  
einfach und doch ewig junge Evangelium in neuen Zungen  
predigt."  
(Prof. Dr. Berger-Ehrenhain.)

Handelsswissenschaftliche Lehrbücher:

Erdmann-König  
Grundr. der allg. Warenkunde.

11. Auflage. 600 Seiten mit Figuren.  
M 6.75, fein Halbfranz. M 8.

Schieb-Odermann  
Correspondance commerciale.

7. éd. mit ganz neuen Musterbriefen.  
geb. M 5.—

C. G. Odermann  
Anleitung zur einfach. u. dopp. Buchhaltung.

7. Aufl. M 5.—, geb. M 6.—

Ueberall



vorhändig!

Die Kunst der Malerei von J. W. Völker.

3. Aufl. bearb. v. E. Preyer. Neue billige Ausg. M 2, geb. M 3.—

er Dürer'schen Buchhandlung in Leipzig.



11. Auflage!

Wartburgbibel

gr. Letzton 1182 Seiten.

Mit oder ohne Familien-Chronik.

Prachtausgaben:

Mit 15 Stichen berühmter Meister.

geb. in Chagrin mit Goldschnitt 18 Mark.

Mit 27 Stichen, 12 in Farbendruck.

geb. in Chagrin mit Goldschnitt 24 Mark.

Neuigkeit.

Das Wort vom Glauben.

Predigten

alle Sonn- und Festtage des Kirchenjahres

von

Georg Meißel.

u. ord. Professor der Theologie u. erster Universitätsprediger  
zu St. Pauli in Leipzig.

I. Teil: Die Festzeit.

24 Bogen brosch. M 4.—, eleg. geb. M 5.—

empfiehlt sich nicht nur jungen Theologen zur Fortbildung,  
sondern auch als

„häusliches Andachtsbuch“.



17. Auflage.

Die Küche.

Eine Anleitung zur  
Führung des Haus-  
standes nebst 900  
vorzüglichen Koch-  
rezepten und einem  
Speisekalender auf  
alle Tage des Jahres

von

F. Huf.

Gebunden M 3 50.

Hoffmann von Fallersleben

50 Kinderlieder

Nach Original- und bekannten Weisen mit Klavier-  
begleitung von F. Huf. 8. Auflage M 1.50.

erziehen. Bei Einfindung des Getrages direkt von der Verlagbuchhandlung.



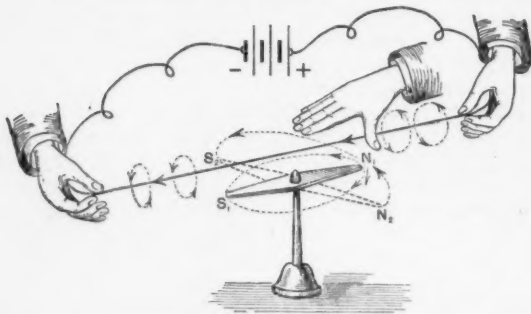
Verlag von QUANDT & HÄNDEL in Leipzig.  
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

**Elemente**  
des  
**Magnetismus und der Elektrizität.**  
Insbesondere  
für angehende Elektrotechniker.

Von

**Andr. Jamieson,**

Professor der Ingenieurwissenschaften am technischen Colleg von Glasgow und  
Westschottland, Mitglied des Instituts der Civilingenieure etc.



Uebersetzt und mit Zusätzen versehen

von

**Dr. J. Kollert,**

Lehrer an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Mit 330 in den Text gedruckten Figuren und 1 Tafel.

Preis 8 M. 40 Pf.

Das vorliegende Buch, eine Übersetzung und Erweiterung des  
Elementary Manual of Magnetism and Electricity von Prof. Jamieson  
in Glasgow, ist seiner ganzen Anlage nach für den angehenden

Elektrotechniker bestimmt und soll zur Einführung in die theoretische Elektrotechnik dienen. Demgemäss ist das ursprüngliche englische Werk zwar vollkommen elementar gehalten, behandelt aber trotzdem das für den Elektrotechniker besonders Wichtige und Wissenswerthe ziemlich eingehend. So ist dem ersten Theil, dem Magnetismus, überall die Faraday'sche Kraftlinienanschauung zu Grunde gelegt worden. Auf den Magnetismus folgt als zweiter Theil zunächst der Elektromagnetismus, d. h. die Lehre von den magnetischen Wirkungen der elektrischen Ströme, wobei ebenfalls durchgehend die Kraftlinienanschauung benutzt wird. Diese Anordnung hat den Vortheil, dass schon am Anfang die wichtigsten Messinstrumente für Stromstärke und Spannung beschrieben und erklärt werden können. Hierauf folgt die Lehre von den Induktionsströmen und endlich die Elektrochemie und die Lehre von den galvanischen Elementen. Als dritter und letzter Theil schliesst sich die Elektrostatik an, in welcher indessen von einer Verwendung der Faraday'schen Kraftlinienanschauung abgesehen worden ist.

Diesen Inhalt des englischen Werkes hat der Übersetzer durch zahlreiche, durch ein vorgesetztes \* kenntlich gemachte Zusätze in theoretischer Beziehung ergänzt und erweitert, in welchen in möglichst elementarer Weise die Theorie der absoluten magnetischen und elektrischen Messungen und Messinstrumente entwickelt wird, wobei indessen spezielle elektrotechnische Messungen und Instrumente nicht berücksichtigt werden, um der eigentlichen theoretischen Elektrotechnik nicht vorzugreifen. Diese Zusätze sind zwar den übrigen Theilen organisch angegliedert, aber doch so gehalten, dass sie zunächst überschlagen und erst nach vollständiger Erledigung des ganz elementaren Textes des ursprünglichen englischen Werkes nachgeholt werden können.

Zahlreiche, den einzelnen Abschnitten angereihte Fragen dürften Manchem, der das Buch zur Repetition benutzt, willkommen sein. Vielleicht ist dies auch der Fall mit den Anweisungen über die Anfertigung einfacher Apparate, welche sich am Schluss jedes Theiles finden.

---

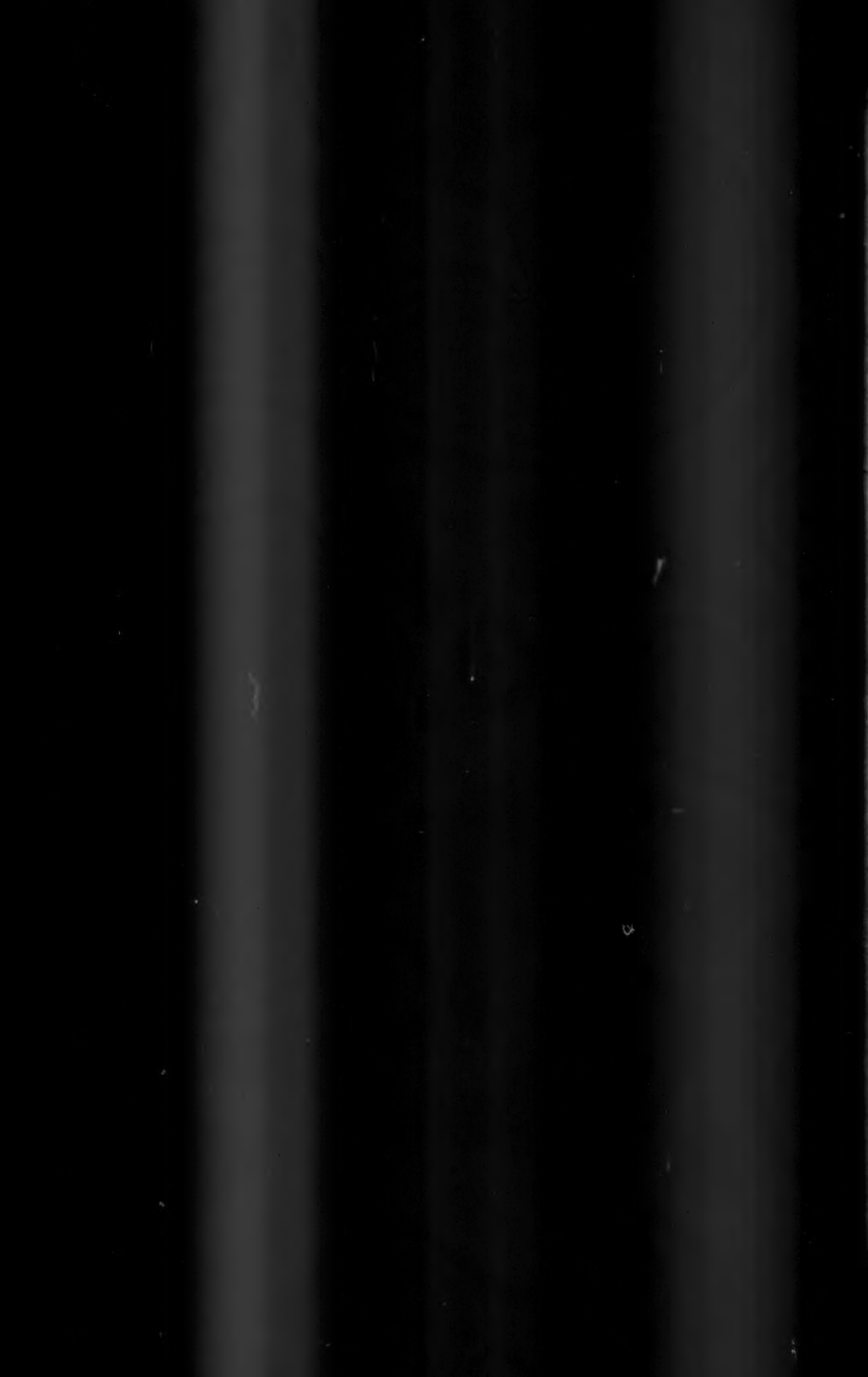
Das vorstehend angekündigte Werk ist zu dem beigefügten Preise durch alle Buchhandlungen und gegen Einsendung des Betrages auch direct zu beziehen von der

**Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel in Leipzig.**

---

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.





1891.

N. 12.

**ANNALEN**  
DER  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GRÜN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

**NEUE FOLGE**

**BAND XLIV. HEFT 4.**

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDTEN DARDES  
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERREN

**H. VON HELMHOLTZ**

HERAUSGEGEBEN VON

**G. WIEDEMANN.**

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

*Geschlussten am 15. November 1891.*

# Inhalt.

	Seite
I. F. Kohlrausch. Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser. . . . .	577
II. O. Krüger-Menzel und A. Raps. Ueber Saitenschwingungen . . . . .	623
III. O. Lehmann. Beobachtungen über electriche Entladungen bei einer grossen Influenzmaschine . . . . .	642
IV. A. Elsas. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten . . . . .	654
V. A. Elsas. Ueber die Widerstandsmessungen mit Hilfe des Telephons . . . . .	666
VI. Max Wien. Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung II . . . . .	681
VII. Max Wien. Messung der Inductionsconstanten mit dem „optischen Telephon“ . . . . .	686
VIII. Alfred Franke. Das Quadrantelectrometer als Untersuchungsapparat für electriche Drahtwellen . . . . .	713
IX. J. Elster und H. Geitel. Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte electriche Zerstreuung von mineralischen Oberflächen . . . . .	722
X. W. Negbaur. Experimentaluntersuchungen über Potentialdifferenzen an den Berührungsfächen sehr verdünnter Lösungen . . . . .	737
XI. W. Negbaur. Ueber den Einfluss der elastischen Nachwirkung und der dauernden Deformation auf Messungen mit Torsionselasticität . . . . .	759
XII. W. Negbaur. Eine praktische Form des Latimer Clark-Normalelements . . . . .	765
XIII. W. Negbaur. Normalelemente für kleine Potentialdifferenzen . . . . .	767
XIV. Ferdinand Braun. Ueber absolute Vorlesungselectrometer . . . . .	771
XV. G. Quincke. Ueber die Beziehungen zwischen Compressibilität und Brechungsexponenten von Flüssigkeiten . . . . .	774
XVI. A. W. Reinold und A. W. Rücker. Ueber den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte . . . . .	778
XVII. P. Molenbroek. Bemerkung zum elementaren Beweise des Green'schen Satzes . . . . .	784
XVIII. G. Leonhardt. Eine einfache Polbestimmung der Influenzmaschine . . . . .	786
Berichtigungen . . . . .	787
Namenregister . . . . .	788

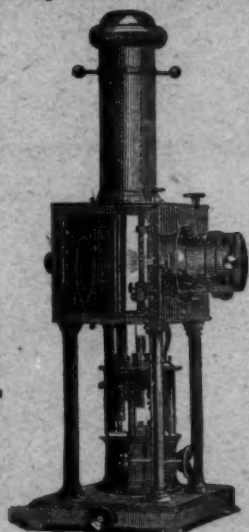


# Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrößerungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, höhern Lehranstalten und für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg vielfach im Gebrauch. Glasphotogramme. Preisvorzüge auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut  
von A. Krüss in Hamburg.

Verlag von Joh. Ambr. Barth  
in Leipzig.

**Dziobek, Otto.** Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. gr. 8°. [VIII, 305 Seiten.] 1888. M 9.—

Zunächst für Mathematiker zur Einführung in die Mechanik des Himmels bestimmt, aber auch für Astronomen und für Physiker sehr beachtenswertes Buch. Jedem Abschnitt sind geschichtliche Uebersichten und Quellen-Nachweise für das eingehendere Studium beigelegt.

**Stokes, George Gabriel.** Das Licht. Zwölf Vorlesungen, gehalten in Aberdeen 1883—85, nebst zwei Vorlesungen über Absorption u. Fluorescenz des Lichtes. Autorisierte deutsche Uebersetzung von O. Dziobek. gr. 8°. [XII, 308 S. mit Bildnis d. Verf. in Stahlstich.] 1888. br. M 5.—, i. f. Halbfranz M 7.—

(Aus e. Besprechung in d. „Natur“). Die glänzendste Eigenschaft aber, welche Stokes in seinen Vorlesungen entfaltet, ist die, dass er, obwohl durch und durch Mathematiker, doch hier verschmäh, seine Zuhörer mit mathematischen Formeln zu überschütten. Was er zu sagen hat, drückt er in scharfen leicht verständlichen Worten aus und bemeistert so die schwierigsten Probleme mit einer Geschicklichkeit, die wir nur bei grossen Mathematikern wie EULER und BESSEL wiederfinden.

## Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

**Louis Müller-Unkel**, Glastechniker,  
Braunschweig.

Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Zu kaufen gesucht:

**Poggendorff's Annalen der Physik,**

Jahrgang 1835 oder Band 34 apart.

Angebote unter P. A. vermittelt die Verlagsbuchhandlung von

**Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

**A. Treffurth, Ilmenau i. Thüringen**  
**Chem. u. physik. Glasapparate**  
**und -Instrumente**

sowie

**allgemeine Gebrauchs-Artikel von Glas und Porzellan etc.**

**Bestes, widerstandsfähigstes Glas — feuerbeständiges Porzellan.**

*Durchaus sach- und zweckgemässe Ausführung. Liste kostenlos.*

---

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Sobem ist erschienen:

**Lehrbuch der Physik.**

Von

**J. Violle,**

Professor an der École Normale zu Paris.

Deutsche Ausgabe

VON

**Dr. E. Gumlich, Dr. L. Holborn, Dr. W. Jaeger, Dr. D. Kreichgauer,**

**Dr. St. Lindeck,**

Assistenten an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

**Erster Theil: Mechanik.**

Erster Band.

**Allgemeine Mechanik und Mechanik der festen Körper.**

*Mit 257 in den Text gedruckten Figuren.*

Preis M. 10, —; in Leinwand gebunden M. 11,20.

Band II, die Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper behandelnd, wird im nächsten Jahre erscheinen. Ebenso soll der zweite Theil des Lehrbuches: „Akustik und Optik“ enthaltend, im Laufe des Jahres 1892 folgen. Der dritte Theil: „Wärme“, sowie der vierte Theil: „Elektricität und Magnetismus“ werden alsbald nach Erscheinen des französischen Originals zur Ausgabe gelangen.

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

---

Im Verlage von Quandt & Händel in Leipzig ist soeben erschienen; zu haben in allen Buchhandlungen:

**Elemente des Magnetismus und der Elektrizität.** Insbesondere für angehende Elektrotechniker. Von **Andr. Jamieson**, Professor der Ingenieurwissenschaften am technischen Colleg zu Glasgow. Uebersetzt und mit Zusätzen versehen von **Dr. J. Kollert**, Lehrer an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz. Mit 330 Textfiguren und 1 Tafel. Preis 8 M. 40 Pf.

Durch mich ist zu verkaufen:

**Ein vollständiges Exemplar der Annalen der Physik und Chemie**  
und zwar:

- a) **Journal der Physik und Neues Journal der Physik**, herausg. von FR. ALBR. CARL GREN. 12 Bände mit Hauptregister (1800). Leipzig, 1790—1797.
- b) **Annalen der Physik** von FR. ALBR. CARL GREN und LUDW. WILH. GILBERT, Bd. 1—76 nebst 1 Registerband. Halle, 1799—1808. Leipzig, 1809—1824.
- c) **Annalen der Physik und Chemie**, herausgeg. von J. C. POGGENDORFF. Bd. 1—160 nebst 1.—8. Ergänzungsband, Jubelband, 4 Registern, Namen- und Sachregister zur ganzen Folge. Leipzig, 1824—1877.  
*Neue Folge.*
- d) ———, herausgeg. von G. WIEDEMANN. Bd. 1—44 nebst Namenregister zu Bd. 1—35. Leipzig, 1877—1891.
- e) **Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie**, herausgeg. von G. u. E. WIEDEMANN, Bd. 1—15. Leipzig, 1877—1891.

Zu näherer Auskunft ist gern bereit

Leipzig.

die Verlagsbuchhandlung von  
**Johann Ambrosius Barth.**

---

Verlag von **August Hirschwald** in Berlin.

Soeben erschienen:

Die neuere Entwicklung  
der  
**Elektricitäts-Lehre.**

Rede von Prof. Dr. Kundt.

1891. gr. 8. 80 Pf.

---

Die Heliogravüre S. Excellenz des Herrn

**H. von Helmholtz**

welche als Huldigung dem 9. Hefte dieser Zeitschrift beigegeben war, und der in den „Gesammelten Abhandlungen“ enthaltene Stahlstich

**Gustav Kirchhoffs**

sind auf Papier mit breiterem Rande (42 : 29 cm), zum Einrahmen geeignet, erschienen.

Preis für jedes, in Rolle verpackte Bild M. 1. 50.

Leipzig.

**Johann Ambrosius Barth.**

## **Abonnements-Einladung.**

Im unterzeichneten Verlag werden im Jahr 1892 in bisheriger Weise weiter erscheinen:

### **Annalen der Physik und Chemie**

Neue Folge,

unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin,  
insbesondere des Herrn **H. von Helmholtz**

herausgegeben von

**G. Wiedemann.**

Jahrgang 1892 = Neue Folge, Band 45. 46. 47.

Preis für den in 12 Heften ausgegebenen Jahrgang von drei  
starken Bänden 36 Mark.

Ältere Jahrgänge der Annalen der Physik kauft die unterzeich-  
nete Verlagsbuchhandlung zurück und bittet um Angebote.

### **Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie,**

herausgegeben von **G. und E. Wiedemann.**

Band 16 = Jahrgang 1892.

Jährlich 12 Hefte. Preis 20 Mark.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich von Fachgelehrten bearbeitete  
Berichte über die gesamte im laufenden Jahr erschienene physikalische  
Litteratur des In- und Auslandes mit Ausnahme der in den „Annalen“  
veröffentlichten Abhandlungen, deren Titel jedoch, zur Hefstellung einer  
vollständigen physikalischen Bibliographie, in das Inhaltsverzeichnis auf-  
genommen sind.

Einzelne vollständige Exemplare der Bände 1–15 sind noch zu haben.

### **Journal für praktische Chemie**

Neue Folge,

herausgegeben von **E. von Meyer.**

Jahrgang 1892 = Band 45. 46. Preis 24 Mark.

Der ganzen Folge 153. 154. Band.

Das Journal f. pr. Ch. veröffentlicht Original-Abhandlungen aus allen  
Gebieten der organischen, der physikalischen und der technischen Chemie.

Ein einziges vollständiges Exemplar von Anfang an (1828  
bez. 1834) ist noch zu haben.

Alle Buchhandlungen und Postanstalten nehmen Bestellungen  
auf vorgenannte drei Zeitschriften jedoch nur für ganze Jahr-  
gänge an, ebenso die Verlagsbuchhandlung

**Johann Ambrosius Barth in Leipzig.**

Mit 4 Beilagen von **J. Engelhorn** in Stuttgart, **Johann Ambrosius  
Barth**, der **Dürreschen Buchhandlung** und **Quandt & Händel**  
in Leipzig.

Dreck von Metzger & Wittig in Leipzig.

